ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE



51. BAND HEFT 2 JANUAR 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. V. Schulz, Über die Molekulargewichtsverteilung, die beim Abbau von Stoffen mit Kettenmolekülen auftreten. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 22. 11. 41.)

Walter Hückel und *Ursula Wenzke*, Die dielektrische Polarisation des Benzylalkohols. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 11. 41.)

Hildegard Wittek, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 135, Stickstoffkörper XXIII: Mononitroparaffine. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 5. 12. 41.)

H. Gerding und *E. Smit*, Struktur der Additionsverbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 17. 12. 41.)

H. Gerding und *E. Smit*, Das Raman-Spektrum des flüssigen Aluminiumbromids. (Eingegangen am 17. 12. 41.)

M. Straumanis und *J. Sauka*, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten rhombischer Kristalle am Beispiel des Bleichlorids. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 5. 1. 42.)

Gerhard Damköhler und *Walter Eggersglüß*, Reaktionsprodukte eines im Motor kurzzeitig komprimierten aber nicht gezündeten Benzin—Luft-Gemisches. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 1. 42.)

Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Luminescenz des Luzigenins. II.

Von

K. Weber und **W. Ochsenfeld.**

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 41.)

Der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Chemiluminescenz des Luzigenins äußert sich darin, daß mit Zunahme derselben die Anfangshelligkeit stark und ebenfalls die Lichtsumme, wenn auch in etwas geringerem Maße, zunimmt. Eine grundsätzlich gleiche Wirkung verursacht auch die Erhöhung der Konzentration des Wasserstoffperoxyds, wobei sich zwischen dieser Konzentration und der Anfangshelligkeit der Luminescenz eine lineare Beziehung ergab. — Von den verwendeten Fremdstoffen wirken Äthylenglykol, Glycerin, Harnstoff, Thiosinamin und Ascorbinsäure erhöhend auf die Anfangshelligkeit der Luminescenz, während Salicylsäure, Nicotinsalicylat und Pyrogallol mehr oder weniger ausgeprägte Löschwirkungen entfalten. — Es wird die Möglichkeit einer sensibilisierten Chemiluminescenz in Lösungen, die gleichzeitig Luzigenin und Luminol enthalten, theoretisch erörtert und durch Versuche festgestellt, daß Stöße zweiter Art in solchen Systemen wohl stattfinden, eine Übertragung der Anregungsenergie der Luminolmoleküle auf das Luzigenin und eine dadurch verursachte Hervorrufung (Sensibilisierung) der Luminescenz des letzteren aber nicht nachweisbar ist. Die Stöße zweiter Art führen vielmehr auch in diesem Falle wohl ausschließlich zur Umwandlung der Anregungsenergie in Wärmebewegung der Stoßpartner.

In Fortführung der Versuche über die Luminescenz des Luzigenins (*N*, *N'*-Dimethyldiacridyliumnitrat), die sich hauptsächlich auf die Wirkung von Fremdstoffzusatz beziehen, haben wir zunächst — da der Einfluß der Luzigeninkonzentration bereits im Rahmen der ersten Arbeit[1]) erfaßt wurde — den Einfluß der Laugen- und Peroxydkonzentration auf die Helligkeit und Lichtsumme der Chemiluminescenz näher geprüft. Sodann wurden Versuche bei Zusatz einer Reihe von Fremdstoffen durchgeführt, die die Helligkeit der Chemiluminescenz entweder erhöhen oder herabsetzen. Schließlich wurde versucht experimentell zu entscheiden, ob eine sensibilisierte Chemiluminescenz in Lösungen, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Luzigenin und Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid), nachweisbar ist.

---

[1]) K. Weber, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 100.

Bezüglich der Versuchsmethoden, der Darstellung des Luzigenins, der Literatur usw., sei auf die I. Mitteilung hingewiesen und hier nur noch erwähnt, daß die Konzentrationsangaben der Lösungen des Luzigenins nicht immer sehr genau sein können, da das hier verwendete Präparat in neutralen wässerigen Lösungen beim Stehen, scheinbar durch Hydrolyse, einer geringfügigen Umsetzung unterworfen war, die durch Ausscheidung eines braunen Niederschlages allmählich zu einer Veränderung der Konzentration der Lösungen führte. Da die Konzentration des Luzigenins aber weitgehend die Helligkeit der Chemiluminescenz beeinflußt, haben wir innerhalb der einzelnen Versuchsreihen immer mit identischen Lösungen gearbeitet, deren Luzigeninkonzentration jedoch nur annähernd $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l war.

1. Einfluß der Laugen- und Peroxydkonzentration.

Der Einfluß der Laugenkonzentration, bei sonst identischen Versuchsbedingungen, auf die Anfangshelligkeit und Lichtsumme der Chemiluminescenz, ist aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 1 ersichtlich. Bei großer Laugenkonzentration (Kurve 1) ist die Anfangshelligkeit groß, sie klingt aber rasch ab, während bei kleiner Laugenkonzentration (Kurven 3 und 4) die anfänglich kleine Helligkeit nur langsam abklingt. Es ist also bei kleiner Laugenkonzentration ein lang dauerndes schwaches Leuchten, bei großer aber ein kurzes intensiveres Leuchten zu beobachten[1]). Es ist das Bestreben vorhanden, die Lichtsumme dabei auf gleicher Höhe zu erhalten, was jedoch nicht voll erreicht wird, vielmehr ist die Lichtsumme bei größerer Laugenkonzentration stets etwas größer. Die Anfangshelligkeiten steigen mit der Laugenkonzentration steiler an als es der linearen Beziehung entspricht (Abb. 1, Kurve 5). Quadratische oder exponentielle Gleichungen scheinen die beobachtete Abhängigkeit der Anfangshelligkeiten von der Laugenkonzentration gleichfalls nicht ganz richtig wiedergeben zu können.

Die Konzentration des Wasserstoffperoxyds hat einen ähnlichen Einfluß auf die Chemiluminescenz des Luzigenins wie die Laugenkonzentration. Auch in diesem Falle werden — wie aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 2 ersichtlich ist — bei größerer Peroxydkonzentration, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen, steilere, also rascher abklingende Kurven mit größerer Anfangshelligheit erhalten, während bei kleinerer Peroxydkonzentration ein schwächeres aber länger dauerndes Leuchten auftritt. Die Anfangshelligkeiten ändern sich bei diesen Versuchen annähernd linear mit der Peroxydkonzentration (Abb. 2, Kurve 5).

[1]) Der gleiche Einfluß der Laugenkonzentration geht auch aus den Messungen von O. Schales [Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1157] hervor.

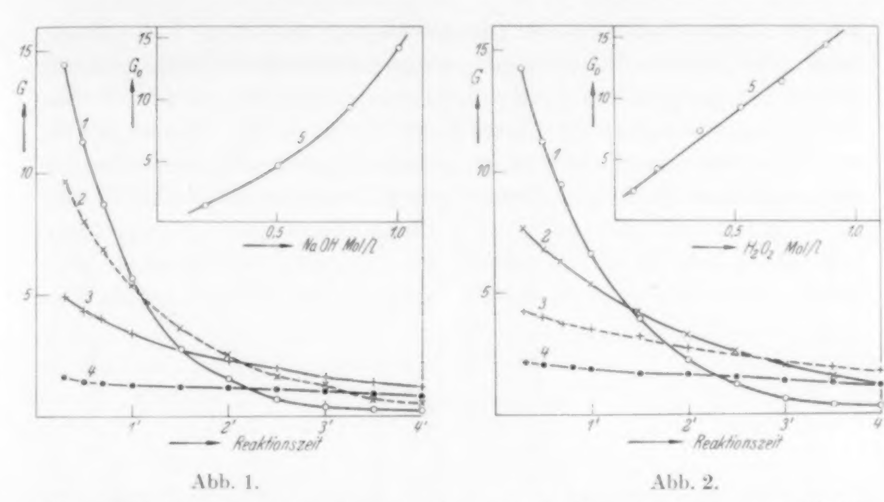


Abb. 1. Abb. 2.

Abb. 1. Einfluß der Laugenkonzentration auf die Chemiluminescenz. *1 NaOH* 1·0 Mol/l; *2 NaOH* 0·8 Mol/l; *3 NaOH* 0·5 Mol/l; *4 NaOH* 0·2 Mol/l. — H_2O_2-Konzentration bei allen Versuchen 0·881 Mol/l. — *5* Änderung der Anfangshelligkeit (G_0) mit der Laugenkonzentration.

Abb. 2. Einfluß der Peroxydkonzentration auf die Chemiluminescenz. *1* H_2O_2 0·881 Mol/l; *2* H_2O_2 0·352 Mol/l; *3* H_2O_2 0·176 Mol/l; *4* H_2O_2 0·088 Mol/l. — *NaOH*-Konzentration bei allen Versuchen 1·0 Mol/l. — *5* Änderung der Anfangshelligkeit (G_0) mit der Peroxydkonzentration.

2. Die Wirkung von Fremdstoffzusatz.

Äthylenglykol und Glycerin. Als Fremdstoffe, welche die Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz des Luzigenins erhöhen, also anscheinend positiv katalytisch auf die anregende Reaktion einwirken, wurden zuerst Äthylenglykol und Glycerin verwendet. Beide Verbindungen erhöhen die Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz bedeutend — über das Doppelte — wenn ihre Konzentration genügend groß genommen wird. Dabei werden die Abklingungskurven auch diesmal steiler, so daß die Lichtsumme beim Glycerinzusatz nur wenig zunimmt und bei Anwesenheit von Äthylenglykol sogar abnimmt (Abb. 3 und 4). Für die Erklärung der Wirkung dieser Stoffe sind zwei Möglichkeiten gegeben. Sie können katalytisch beschleunigend wirken auf die anregende Reaktion, oder aber wird ihre Wirkung durch die Veränderung der Zähigkeit der Lösung verursacht. Konzentriertere wässerige Lösungen des Äthylenglykols und Glycerins besitzen bekanntlich große Zähigkeit und anderseits wirkt diese begünstigend

auf die Lichtemission bei der Luminescenz (Fluorescenz, Phosphorescenz), indem gewisse Löschungsvorgänge zweiter Art in Lösungen mit großer Zähigkeit teilweise oder vollständig aufgehoben werden[1]). Für den Zähigkeitseinfluß als Ursache der Wirkung des Äthylenglykols und Glycerins spricht die Tatsache, daß nur größere Konzentrationen der genannten Stoffe eine bedeutendere Zunahme der Helligkeit der Chemiluminescenz verursachen, im Gegensatz zur gleichen Wirkung der einwertigen Alkohole in

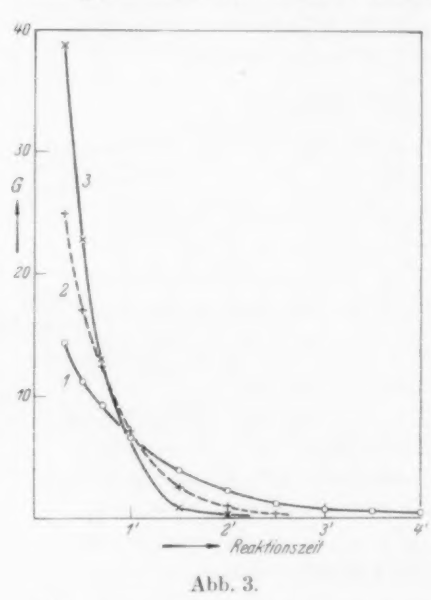


Abb. 3.

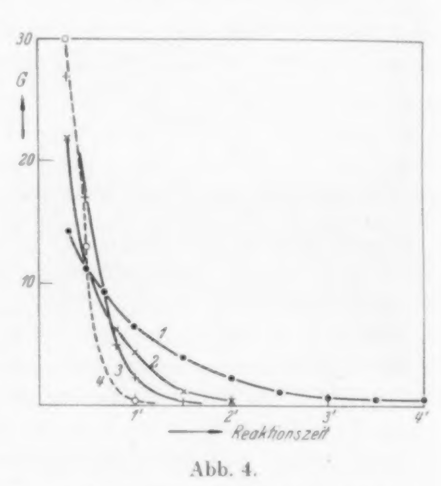


Abb. 4.

Abb. 3. Die Wirkung des Glycerins auf die Chemiluminescenz. *1* ohne Glycerinzusatz; *2* 20% Glycerin; *3* 40% Glycerin.

Abb. 4. Die Wirkung des Äthylenglykols auf die Chemiluminescenz. *1* ohne Äthylenglykol; *2* 1·78 Mol/l Äthylenglykol; *3* 3·56 Mol/l Äthylenglykol; *4* 7·14 Mol/l Äthylenglykol.

wesentlich geringerer Konzentration. Für die Annahme einer katalytischen Wirkung der mehrwertigen Alkohole kann die Form der Abklingungskurven (steiler Verlauf bei Anwesenheit der Alkohole) angeführt werden, die sogar in bestimmten Fällen eine Abnahme der Lichtsumme zur Folge hat, was bei einem ausschließlichen Zähigkeitseinfluß wohl nicht möglich wäre. Da außerdem festgestellt

[1]) Vgl. dazu z. B. S. J. Wawilow, Acta phys. Polonica **5** (1936) 417. Über den Einfluß der Zähigkeit auf die Chemiluminescenz der Trautzschen Reaktion vgl. B. Sveshnikoff, Acta physicochim. URSS. **3** (1935) 257.

wurde, daß ein Zusatz von Rohrzucker — der die Zähigkeit der Lösung gleichfalls bedeutend erhöht — kaum auf die Chemiluminescenz einwirkt, kann wohl eine katalytische Beeinflussung der anregenden Reaktion als Ursache der Wirkung des Äthylenglykols und Glycerins als sehr wahrscheinlich angenommen werden. Es ist dabei aber zu bemerken, daß diesen Stoffen eine bedeutend geringere Wirkung zukommt als den einwertigen Alkoholen. — In diesem Zusammenhange ist es von Interesse, darauf

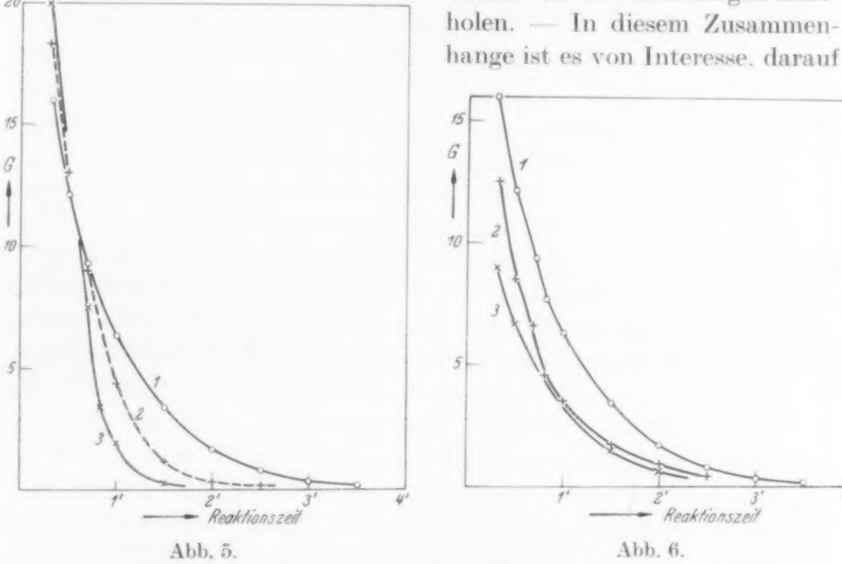


Abb. 5. Abb. 6.

Abb. 5. Die Wirkung des Thiosinamins auf die Chemiluminescenz. *1* ohne Thiosinamin; *2* Thiosinamin $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; *3* Thiosinamin $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

Abb. 6. Die Wirkung des Pyrogallols auf die Chemiluminescenz. *1* ohne Pyrogallol; *2* Pyrogallol $1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; *3* Pyrogallol $1{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

hinzuweisen, daß Mannit ohne nennenswerten Einfluß ist auf die Chemiluminescenz des Luzigenins.

Harnstoff, Thiosinamin und Ascorbinsäure. Diese Verbindungen wirken gleichfalls erhöhend auf die Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz, bei gleichzeitiger Verminderung der Lichtsumme. Besonders deutlich ist diese Verminderung bei der Wirkung des Thiosinamins zu beobachten (Abb. 5), das die Anfangshelligkeit nur wenig erhöht und gleichzeitig sehr steile Abklingungskurven verursacht. Die *l*-Ascorbinsäure erhöht etwas mehr die Anfangshelligkeit (bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l von 16·0 ohne Zusatz

auf 21·5) und der Harnstoff wirkt in gleichem Sinne, aber bedeutend schwächer (1·0 Mol/l Harnstoff erhöht die Anfangshelligkeit von 16·0 auf 19·2). Diese verhältnismäßig schwache positiv-katalytische Wirkungen bestätigen die Feststellung, daß Reduktionsmittel allgemein die Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz des Luzigenins erhöhen.

Salicylsäure, Nicotinsalicylat, Pyrogallol. Diese Verbindungen wirken auslöschend auf die Helligkeit der Chemiluminescenz des Luzigenins und vermindern gleichzeitig auch die Lichtsumme. Die ersten zwei Verbindungen wirken verhältnismäßig schwach — die Salicylsäure bedeutend schwächer als das Phenol — aber sonst so wie die anderen Inhibitoren, die Lichtsumme gleichmäßig und die Anfangshelligkeit gesetzmäßig herabsetzend (Abb. 7, Kurve 1 und 2). Beim Pyrogallol (Abb. 6) spielt wieder — wie bei den anderen Polyphenolen — die leichte Oxydierbarkeit eine gewisse Rolle, was besonders im eigenartigen Einfluß der Konzentration auf den Löschvorgang zum Ausdruck kommt. Bei kleiner Pyrogallolkonzentration ist auch die Löschung verhältnismäßig gering, sie nimmt dann aber sehr stark mit der Konzentration zu. Für die Änderung der Anfangshelligkeit mit der Konzentration des Pyrogallols ergibt sich deshalb nicht der übliche exponentielle Abfall, sondern ein Kurvenverlauf wie ihn die Kurve 3 der Abb. 7 wiedergibt. Dieses eigenartige Verhalten des Pyrogallols — das wohl auch mit der dunkeln Farbe der Oxydationsprodukte desselben zusammenhängt — hat zur Folge, daß in Lösungen, deren Pyrogallolkonzentration größer als $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ist, überhaupt keine Luminescenz wahrgenommen wird.

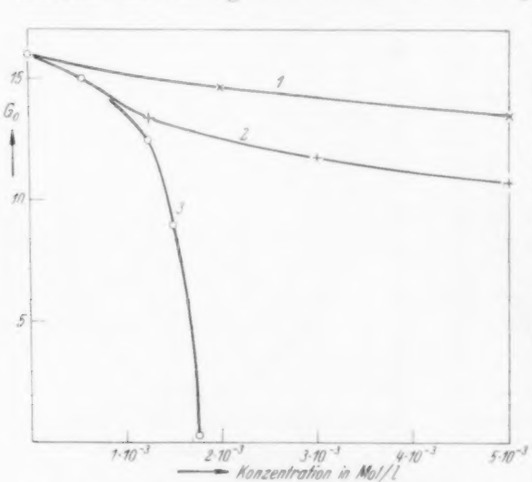


Abb. 7. Abnahme der Anfangshelligkeit (G_0) mit der Konzentration der Fremdstoffe.
1 Salicylsäure, *2* Nicotinsalicylat, *3* Pyrogallol.

3. Ist eine sensibilisierte Luminescenz des Luzigenins nachweisbar?

Als sensibilisierte Fluorescenz der Gase bezeichnet man nach G. CARIO und J. FRANCK[1]) die Umwandlung der Anregungsenergie der Atome eines Gases in Anregungsenergie der Atome eines anderen Zusatzgases beim Zusammenstoßen derselben (FRANCKsche Stöße zweiter Art). Diese Erscheinung, die zu einer charakteristischen Veränderung des Fluorescenzspektrums bei Anwesenheit der Fremdgase führt, hat man besonders bei Zusatz verschiedener Metalldämpfe zu Quecksilberdampf, der durch Lichteinstrahlung angeregt war, beobachtet und eingehend erforscht[2]). Die analoge Erscheinung der sensibilisierten Fluorescenz in Flüssigkeiten (Lösungen) wurde bisher kaum mit Sicherheit nachgewiesen[3]), vielmehr scheint die Anregungsenergie bei Stößen zweiter Art im flüssigen Medium stets in Wärmebewegung der Stoßpartner (Löschung der Fluorescenz) oder in chemische Energie (sensibilisierte photochemische Reaktionen) verwandelt zu werden. Ja es besteht die Möglichkeit, daß bei der eigentlichen Fluorescenzlöschung in Lösungen die Umwandlung der Anregungsenergie in Wärme auch vermittels eines (rückläufigen) chemischen Vorganges erfolgt, wodurch dann bei Stößen zweiter Art in Flüssigkeiten die Anregungsenergie überhaupt nur auf chemischem Wege verwandelbar wäre[4]). Nun hat kürzlich O. SCHALES[5]) festgestellt, daß das blaue Leuchten der Chemiluminescenz des Luminols (3-Aminophthalsäurehydrazid) bei Zusatz von Luzigenin in das grüne Leuchten des letzteren umschlägt, auch wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß durch die, durch Hämin katalysierte Redoxreaktion direkt vorwiegend nur die blau leuchtenden Moleküle (Ionen) der Luminols angeregt werden. Sowohl SCHALES als auch besonders B. TAMAMUSHI[6]) deuten diese Beobachtung als eine sensibilisierte Chemiluminescenz in Lösung, wobei letzterer als Beweis für diese Annahme hauptsächlich die spektrale Lage des emittierten Lichtes anführt. Mit Rücksicht auf die grundlegende Bedeutung eines ein-

[1]) G. CARIO und J. FRANCK, Z. Physik **11** (1922) 161; **17** (1923) 202. [2]) Vgl. z. B. W. HANLE, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik **9**, Abschn. III, S. 45. [3]) Lediglich J. PERRIN und CHOUCROUM beschreiben einen Versuch dieser Art [C. R. Acad. Sci. Paris **189** (1929) 1213] indem sie Lösungsgemische von Fluoresceinblau (rote Fluorescenz) und Phenosafranin (grüne Fluorescenz) mit grünem Licht bestrahlten — das vom Fluoresceinblau nicht absorbiert wird — und dabei rote Fluorescenz beobachten konnten. [4]) Vgl. auch J. FRANCK und H. LEVI, Z. physikal. Chem. (B) **27** (1934) 409. [5]) O. SCHALES, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1155. [6]) B. TAMAMUSHI, Naturwiss. **28** (1940) 722.

wandfreien Nachweises der sensibilisierten Luminescenz in Lösungen haben wir versucht, die Beobachtung von SCHALES sowie die Deutung derselben etwas näher zu erforschen.

Was zunächst die theoretische Seite der Frage betrifft, so formuliert TAMAMUSHI die sensibilisierte Chemiluminescenz für diesen Fall folgendermaßen:

$$L + \varepsilon \rightarrow L^* \qquad (1)$$

$$L^* + F \rightarrow L + F^* \qquad (2)$$

$$F^* \rightarrow F + h\nu, \qquad (3)$$

wobei mit L die Moleküle des Luminols, mit F die des Luzigenins im Grundzustand und mit L^* bzw. F^* die angeregten Moleküle derselben Stoffe bezeichnet werden, ε ist schließlich die von der Redoxreaktion geleistete Anregungsenergie. Bei dieser mehr summarischen Formulierung ist aber der Einfluß der Azidität der Lösung nicht berücksichtigt, der sich sowohl beim Luminol als auch beim Luzigenin in dem Sinne geltend macht, daß diese Stoffe in sauren und neutralen Lösungen in fluorescenzfähiger Form vorhanden sind und in alkalischen Lösungen chemiluminescieren können, aber nicht fluorescieren. Lassen wir die Reaktion (1) obiger Formulierung, die tatsächlich ausgehend von den Anionen der Enolform des Luminols auf einem sicherlich viel komplizierterem Wege zu den angeregten fluorescenzfähigen elektrisch neutralen Molekülen der Ketoform (L^*) führt, außer Betracht, so ist zu beachten, daß in den Lösungen des Luzigenins folgendes Gleichgewicht besteht:

CH_3 N^+ … N^+ CH_3 $+ 2\,OH^- \rightleftarrows$ CH_3 N … OH OH … N CH_3

Kation des Dimethyl-diacridyliumnitrats

Carbinolbase

Nur das Kation des Luzigenins ist fluorescenzfähig, während in alkalischen Lösungen vorwiegend die Carbinolbase vorhanden ist. Bezeichnen wir ersteres mit F_k und letztere mit F_b, so wäre die Reaktion (2) obigen Schemas, also auch der wesentlichste Vorgang der sensibilisierten Chemiluminescenz, zu schreiben:

$$L^* + F_b \rightarrow L + F_k^* + 2OH^-, \qquad (2')$$

d. h. bei den Stößen zweiter Art müßte gleichzeitig mit der Anregung des Luzigenins auch eine Umwandlung des Moleküls in das fluorescenzfähige Kation vor sich gehen. Ein solcher Vorgang erscheint zwar prinzipiell nicht unmöglich, er ist jedoch sicher viel unwahrscheinlicher als die bisher in Lösungen experimentell kaum realisierte Anregung eines bereits in fluorescenzfähiger Form vorhandenen Moleküls beim Stoß.

Zur experimentellen Prüfung haben wir nun vorerst die Fluorescenzfähigkeit wässeriger Lösungen des Luzigenins als Funktion der Konzentration des Na_2CO_3 festgestellt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 verzeichnet (φ = relative Fluorescenzhelligkeit) und es ist ersichtlich, daß mit zunehmender Sodakonzentration φ stark abnimmt, aber auch in ausgesprochen alkalischen Lösungen noch immer eine beträchtliche Fluorescenzfähigkeit vorhanden ist. Die Konzen-

Tabelle 1.

Na_2CO_3 Mol/l	—	0·0047	0·0094	0·0189	0·0471	0·0943
φ	100	49·0	33·2	24·0	12·5	8·1

tration des Na_2CO_3 betrug beim Versuch von Schales 0·0086 Mol/l, und für diese Konzentration berechnet sich φ aus den Zahlenwerten der Tabelle 1 durch Intrapolation zu 36·0. Daraus folgt, daß beim genannten Versuch etwas über ein Drittel des vom Luzigenin absorbierten blauen und violetten Lichtes der Chemiluminescenz des Luminols wieder als vorwiegend grünes Fluorescenzlicht des Luzigenins in Erscheinung tritt. Tatsächlich läßt sich die Fluorescenz des Luzigenins auch sehr schön durch die Chemiluminescenzstrahlung des Luminols anregen, beim Versuch mit Lösungen beider Stoffe in getrennten Gefäßen. Den quantitativen Verlauf der Absorption des Luminescenzlichtes des Luminols durch Luzigenin gibt die Kurve 1 der Abb. 8 wieder, die wir für verschiedene Luzigeninkonzentrationen durch fluorometrische Messungen erhalten haben. Aufgetragen ist bei

dieser Darstellung die Durchlässigkeit (D) in Prozenten, für 1 cm Schichtdicke, in Abhängigkeit von der Luzigeninkonzentration. Es ist ersichtlich, daß die Absorption einem Grenzwert zustrebt, der bei etwa 41% liegt und also für Konzentrationen höher als $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l als konstant betrachtet werden kann. Von einer Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist natürlich keine Rede, da sich die Messungen auf polychromatisches Licht beziehen. Der Wert von 41% ist der Anteil der Gesamtstrahlung des Luminols, welcher vom Luzigenin absorbiert werden kann, der Rest von 59% ist grünes und noch längerwelliges Licht, das vom Luzigenin durchgelassen wird. Für den Schalesschen Versuch ergibt sich aus diesen Ergebnissen folgende Rechnung: 41% der vom Luminol emittierten Strahlung wird vom Luzigenin absorbiert, ein Drittel davon — genauer 36% — wird wieder in Fluorescenzlicht des Luzigenins verwandelt[1], so daß durch diesen Vorgang eine Verminderung der relativen Helligkeit der Luminescenzstrahlung des Luminols von 100 auf 73·4 anzunehmen ist; gleichzeitig verschwindet aber der blaue und violette Anteil aus dem Spektrum der Luminescenzstrahlung und diese erscheint also vorwiegend grün. Nimmt man nun Stöße zweiter Art zwischen den, blaues bzw. violettes Licht emittierenden Molekülen des Luminols und den Molekülen des Luzigenins an, die zu sensibilisierter Luminescenz führen, so wird die Absorption natürlich kleiner, weil die Anregungsenergie des Luminols bereits während der Verweilzeit in vorwiegend grünes, einer Absorption durch Luzigenin nicht zugängliches Licht transformiert wird. Unter der Voraussetzung, daß die Ausbeute dieser Stöße im Sinne der Lichtemission größer als 0·36 ist, ergibt sich eine Zunahme der Helligkeit des Luminescenz von dem oben errechneten Wert von 73·4 bis zu höchstens 100, welcher Wert zu erhalten wäre, wenn die Absorption vollkommen zu vernachlässigen ist und die Ausbeute der Stöße für die Lichtemission 1·0 betragen würde. Kurz zusammenfassend kann man sagen, daß beim Vorhandensein einer sensibilisierten Chemiluminescenz (Stöße zweiter Art mit großer Lichtausbeute), ein Luzigeninzusatz die Gesamthelligkeit der Chemiluminescenz des Luminols überhaupt nicht oder nur um einen kleinen Betrag — weniger als um 26·6% — herabsetzen dürfte. Das Experiment zeigt jedoch, daß dies keineswegs zutrifft. Wir haben bei

[1]) Es ist dabei vorausgesetzt, daß die Fluorescenzausbeute der neutralen wässerigen Lösungen des Luzigenins 1·0 beträgt, was mit Rücksicht auf die sehr intensive Fluorescenz dieses Stoffes zumindest näherungsweise sicher zutrifft.

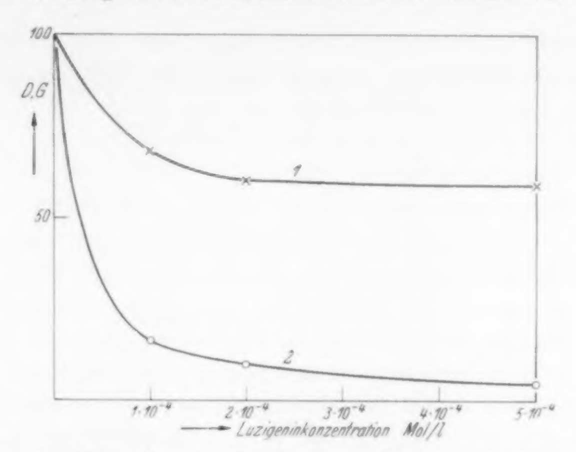


Abb. 8. Kurve 1: Absorption des Luminescenzlichtes des Luminols durch Luzigeninlösungen verschiedener Konzentration (D= Durchlässigkeit in Prozenten). Kurve 2: Herabsetzung der Anfangshelligkeit (G_0 in Prozenten) der Chemiluminescenz des Luminols durch Luzigeninzusatz in verschiedener Konzentration.

einer größeren Anzahl von Versuchen, die sowohl mit Hämin als auch mit Hämoglobin bzw. Kalium-Eisen(III)-cyanid als Katalysator durchgeführt wurden, immer wieder festgestellt, daß ein Luzigeninzusatz sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme der Chemiluminescenz des Luminols um bedeutend höhere Beträge herabsetzt als obiger Rechnung entspricht. Ein solcher Versuch, der mit Hämin als Katalysator annähernd bei den von SCHALES angegebenen Versuchsbedingungen vorgenommen wurde, ergab den Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 9. Die Kurve 1 wurde nur mit Luminol und die Kurve 2 bei Zusatz von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Luzigenin erhalten. Es ergibt sich eine Herabsetzung der Anfangshelligkeit um 83·5% und der Lichtsumme um etwa 61%. Die grüne

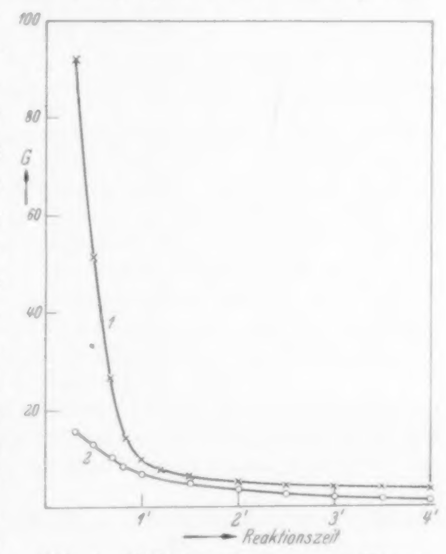


Abb. 9. Abklingungskurven der Chemiluminescenz des Luminols. *1* ohne Luzigeninzusatz; *2* mit $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Luzigenin.

Luminescenz ist dabei schön zu beobachten. Auch bei größeren Laugenkonzentrationen setzt ein Luzigeninzusatz die Helligkeit der Chemiluminescenz des Luminols stets weitgehend herab. Die Kurve 2 der Abb. 8 zeigt diese Herabsetzung der Anfangshelligkeit für verschiedene Luzigeninkonzentrationen [1]).

Alle diese Versuchsergebnisse besagen, daß Stöße zweiter Art zwischen den angeregten Luminolmolekülen und den Luzigeninmolekülen tatsächlich stattfinden, die Anregungsenergie wird dabei aber nicht zur Anregung des Luzigenins verwendet, sondern wohl ausschließlich auf irgendeinem Wege in Wärmebewegung der Stoßpartner verwandelt. Auch das Luzigenin verhält sich also in dieser Beziehung so wie die anderen fluorescierenden Stoffe und eine sensibilisierte Luminescenz in Lösungen ist auch in diesem Falle nicht nachweisbar.

Herrn Prof. Dr. J. Plotnikow danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

[1]) Bei diesen Messungen und Berechnungen war vorausgesetzt, daß die Empfindlichkeit des verwendeten Photoelementes für blaues und violettes Licht die gleiche ist als für grünes. Dies trifft aber genau nicht zu, vielmehr steigt die Empfindlichkeit in dem fraglichen Spektralbereich mit zunehmender Wellenlänge etwas an. Daraus folgt aber, daß die tatsächliche Herabsetzung der Helligkeit der Luminescenz des Luminols durch Luzigeninzusatz noch etwas größer ist.

Zagreb, Kroatien, Physikalisch-chemisches Institut d. Technischen Fakultät der Universität.

Die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester unter Einwirkung von Benzoylperoxyd.

(Über die Kinetik der Kettenpolymerisation. XIV[1]).)

Von

G. V. Schulz und **F. Blaschke.**

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 41.)

Um den Mechanismus der polymerisationsauslösenden Wirkung von Peroxyd auf Methacrylsäureester zu ermitteln, wird die Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittlere Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Peroxydes und des Monomeren, sowie der Temperatur und der Zeit gemessen. Im unverdünnten Zustand geht die Reaktion nach einer fast stationären Vorperiode in eine Explosion über. Der Reaktionsmechanismus in der Vorperiode kann nach den Methoden der chemischen Kinetik ermittelt werden. In Benzollösung bis zur Konzentration von etwa 40% ist die Reaktion bis zu vollständigem Umsatz „stationär".

Für Reaktionsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad gilt im Temperaturbereich zwischen 30° und 120° C die Arrheniussche Gleichung. Bei höherer Temperatur zerfällt das Peroxyd, so daß die Geschwindigkeit zurückgeht. Die Bruttogeschwindigkeit ist der Wurzel aus der Peroxydkonzentration proportional. Die beim Styrol gefundene umgekehrte Proportionalität zwischen Polymerisationsgrad und Wurzel aus der Peroxydkonzentration trifft beim Methacrylsäureester nicht zu.

Aus den Versuchen ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus. Der Primärakt zerfällt in zwei Stufen. Zunächst bildet sich aus Peroxyd und Monomerem in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein Zwischenprodukt, das sich dann in einer nach der ersten Ordnung verlaufenden Reaktion in das aktive Primärprodukt umlagert. Letzteres lagert fortlaufend unter Aufrechterhaltung des aktiven Zustandes weitere Moleküle an (Wachstumsreaktion). Im Kettenabbruch wirken zwei unabhängige Reaktionen nebeneinander: Gegenseitiger Kettenabbruch und „Übertragungsreaktion". Letztere besteht darin, daß ein monomeres Molekül eine Kette absättigt (z. B. durch Abgabe eines H-Atoms) und hierbei in einen Radikalzustand übergeht, welcher Anlaß zu weiterem Kettenwachstum gibt.

Durch Integration der die Reaktionsordnung angebenden Geschwindigkeitsgleichungen über die Zeit erhält man Funktionen, die den Polymerisationsverlauf (und auch den Polymerisationsgrad) im gelösten Zustand bis zu etwa 80% Umsatz richtig wiedergeben.

Die Auffassung, daß das Peroxyd in Radikale zerfällt, die dann die Reaktionsketten anregen, wird widerlegt.

[1]) XIII. Mitteilung über Kettenpolymerisationen: G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **74** (1941) 1766; gleichzeitig 284. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 283. Mitteilung Ber. dtsch. chem. Ges. **74** (1941) 1766.

I. Einleitung.

In einer früheren Untersuchung[1]) ergab sich folgender Reaktionsmechanismus für die beschleunigende Wirkung von Benzoylperoxyd auf die Polymerisation des Styrols: Das Peroxyd bildet zunächst in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine Additionsverbindung mit dem Styrol. Diese lagert sich in einem nach der ersten Ordnung verlaufenden Prozeß in ein aktives Produkt um, das unter Aufrechterhaltung des aktiven Zustandes fortlaufend weitere Monomere anlagert (Wachstumsreaktion). Die Reaktionskette wird schließlich dadurch unterbrochen, daß zwei im Wachstum befindliche Moleküle miteinander reagieren, wahrscheinlich, indem sie sich miteinander vereinigen. Der reaktionsfähige Zustand ist als ein Radikalzustand anzusehen, wie aus Versuchen über die polymerisationsanregende und kettenabbrechende Wirkung freier Radikale geschlossen werden muß[2]).

Cuthbertson, Gee und Rideal[3]) stellten später den gleichen Reaktionsmechanismus für die Polymerisation des Vinylacetates bei Einwirkung von Benzoylperoxyd auf. Eine Induktionsperiode im Anfangsstadium der Reaktion erklärten sie damit, daß die Zwischenverbindung sich relativ langsam bildet. Kamenskaja und Medwedew[4]) fanden im Gegensatz zu den englischen Autoren keine Induktionsperiode und änderten auch in anderer Hinsicht den Reaktionsmechanismus ab. Vor allem nehmen sie an, daß die Menge der Zwischenverbindung nicht durch das thermodynamische Gleichgewicht wie beim Styrol bestimmt ist, sondern sehr rasch abreagiert (van 't Hoffscher Zwischenkörper), und daß ferner der Übergang des Zwischenkörpers in das aktive Primärprodukt eine bimolekulare Reaktion desselben mit dem Monomeren ist. Wegen der noch bestehenden Widersprüche zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Bearbeiter kann die Polymerisation des Vinylacetates noch nicht als vollständig aufgeklärt angesehen werden. Auch sind die Molekulargewichtsbestimmungen in den bisher vorliegenden Arbeiten noch mit systematischen Fehlern behaftet, da sie nach der viscosimetrischen

---

[1]) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246.
[2]) G. V. Schulz und G. Wittig, Naturwiss. **27** (1939) 386, 457. G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 385. G.V. Schulz, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265. [3]) A. C. Cuthbertson, G. Gee und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **170** (1939) 300. [4]) S. Kamenskaja und S. Medwedew, Acta physikochim. USSR. **13** (1940) 565.

Methode ohne Kontrolle durch osmotische Bestimmungen ausgeführt wurden[1]).

Eine reaktionskinetische Analyse der beschleunigenden Wirkung von Peroxyden auf die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester erschien uns aus folgenden Gründen als wünschenswert. Eine Betrachtung der Formelbilder von Styrol und Methacrylsäureester zeigt, daß diese Verbindungen sich sehr stark voneinander unterscheiden:

$$C_6H_5-CH=CH_2 \qquad \begin{array}{c} O=C-OCH_3 \\ | \\ CH_3-C=CH_2 . \end{array}$$

Für den Fall, daß die Peroxydbeschleunigung auf verschiedenen Wegen vor sich gehen kann, ist daher anzunehmen, daß sich derartige Unterschiede besonders bei einem Vergleich dieser beiden Verbindungen zeigen müßten. Ferner neigt der Methacrylsäureester im Gegensatz zum Styrol zu explosionsartigem Polymerisationsverlauf, und es war von Interesse zu sehen, ob dieses an einer grundsätzlich anderen Einwirkungsart des Peroxydes liegt.

Die Untersuchung, über die nachfolgend berichtet wird, hat — das sei vorweggenommen — zu dem Ergebnis geführt, daß das Peroxyd beim Methacrylsäureester nach grundsätzlich dem gleichen Mechanismus wie beim Styrol die Polymerisation anregt. Die Explosionsneigung des Methacrylsäureesters beruht auf sekundären Effekten, die sich von dem eigentlichen Anregungsmechanismus des Peroxydes abtrennen lassen[2]). Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die vielfach geäußerte Auffassung, daß die Peroxyde durch primären Zerfall in Radikale die Reaktionsketten anregen, noch einmal einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Es ergab sich dabei, daß diese Annahme im Widerspruch zu der tatsächlich aufgefundenen Abhängigkeit der Geschwindigkeitsgrößen von der Konzentration des Monomeren und des Peroxydes (und auch von der Temperatur) steht und daher abzulehnen ist[3]).

---

[1]) H. Staudinger und H. Warth [J. prakt. Chem. **155** (1940) 261] zeigten durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Bestimmungen, daß die Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität bei Polyvinylacetaten nicht linear ist. Da diese Voraussetzung aber den viscosimetrischen Bestimmungen der oben erwähnten Autoren zugrunde lag, sind die von diesen angegebenen Molekulargewichte unrichtig, und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen ohne sichere Grundlage.

[2]) G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. Elektrochem. **47** (1941) 749.

[3]) Auch Cuthbertson, Gee und Rideal (loc. cit.) sowie Kamenskaja und Medwedew (loc. cit.) kommen auf Grund ihrer Versuche zu einer Ablehnung dieser Auffassung.

Man kann daher die Frage aufwerfen, ob der Zerfall der Peroxyde in Radikale, der von verschiedenen Autoren[1]) auf Grund der Reaktionen dieser Verbindungen mit Lösungsmitteln angenommen wurde, nicht unzutreffend und die älteren Vorstellungen, die von WIELAND[2]), BÖESEKEN und HERMANS[3]) über diese Reaktionen entwickelt worden sind, die richtigeren sind. Auch die von den die Radikalauffassung vertretenden Autoren geforderte Analogie zwischen dem thermischen Zerfall der Azoverbindungen und der Peroxyde erscheint auf Grund der bei der Polymerisation erhaltenen Ergebnisse als unzutreffend. Denn, wie früher gezeigt wurde[4]), lassen sich Azoverbindungen thermisch und optisch in Radikale spalten, die dann in übersichtlicher Weise Ketten anregen und abbrechen, während die polymerisationsfördernde Wirkung der Peroxyde ohne primären Zerfall dieser Verbindungen in Radikale vor sich geht. Auch greifen die Peroxyde im Gegensatz zu den Radikalen nicht in den Kettenabbruch ein[5]).

Die in dieser Untersuchung angewandten experimentellen Methoden sind in einer vorangegangen Arbeit von uns beschrieben worden[6]). Dort wurde auch nachgewiesen, daß es sich um eine homogene Reaktion handelt. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden viscosimetrisch durchgeführt und basieren auf ausgedehnten viscosimetrischen und osmotischen Messungen, über die der eine von uns mit A. DINGLINGER an anderer Stelle[7]) berichtet hat. Ein kurzer Überblick über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist bereits an anderer Stelle gegeben worden[8]).

II. Allgemeiner Reaktionsverlauf im unverdünnten Zustand.

Die Polymerisation des Styrols unter Einwirkung von Benzoylperoxyd läßt sich durch folgendes Reaktionsschema[5]) wiedergeben:

A. Primärakt:

(I) $Bp + M \rightleftarrows BpM$ (Gleichgewichtskonstante K_g).

(II) $BpM \xrightarrow{k_A} BpM^*$.

B. Wachstumsreaktion:

(III) $BpM_n^* + M \xrightarrow{k_B} BpM_{n+1}^*$.

C. Abbruchreaktion:

(IV) $BpM_m^* + BpM_n^* \xrightarrow{k_C} BpM_{m+n}Bp$.

[1]) Vgl. D. H. HEY u. A. W. WATERS, Chem. Rev. **21** (1937) 169. [2]) H. WIELAND und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **480** (1930) 157; **513** (1934) 93. [3]) BÖESEKEN und HERMANS, Liebigs Ann. Chem. **519** (1935) 133. P. H. HERMANS, Rec. trav. chim. Pays-Bas **54** (1935) 760. [4]) G. V. SCHULZ, Naturwiss. **27** (1939) 695. Z. Elektrochem. **47** (1941) 265, 618. [5]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. [6]) G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 305. [7]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. **158** (1941) 136. [8]) G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **47** (1941) 749.

Hierin bedeuten Bp das Benzoylperoxyd, M ein Molekül des Monomeren, BpM die im Gleichgewicht (I) vorliegende Zwischenverbindung, BpM^* das aktive Primärprodukt, BpM_n^* ein wachsendes und $BpM_{m+n}Bp$ ein fertiges Molekül[1]).

Aus obigem Schema lassen sich folgende Reaktionsgleichungen ableiten. Zwischen Bruttogeschwindigkeit v_{Br} und Peroxydkonzentration c_{per} gilt

$$v_{Br} = \alpha \sqrt{c_{per}}. \tag{1}$$

Die reaktionskinetische Kettenlänge ν hängt folgendermaßen von der Peroxydkonzentration ab

$$\nu = \beta / \sqrt{c_{per}}. \tag{2}$$

Ferner gilt für den Fall, daß der mittlere Polymerisationsgrad P gleich der reaktionskinetischen Kettenlänge ist,

$$P = \beta / \sqrt{c_{per}}. \tag{2a}$$

Die Bedeutung der Konstanten α und β wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Beim Styrol erwiesen sich die Gleichungen (1) und (2a) als zutreffend. Um ihre Gültigkeit beim Methacrylsäureester zu untersuchen,

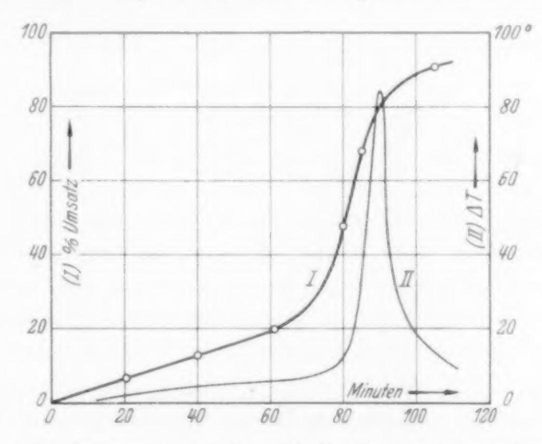


Abb. 1. Verlauf der Polymerisation (I) und der Temperaturerhöhung (II) bei 70° und Zusatz von 0·3% Benzoylperoxyd.

ist zunächst noch eine Schwierigkeit zu überwinden. Es zeigte sich nämlich, daß die Polymerisation nach einer annähernd stationären Vorperiode in eine Explosion übergeht, wie Abb. 1 erkennen läßt. Bis

[1]) Diese Formel wird durch unveröffentlichte Versuche von W. Kern und H. Kämmerer wahrscheinlich gemacht.

zu einem Umsatz von etwa 20% geht die Polymerisation ruhig vor sich, um sich dann unter starker Temperaturerhöhung explosionsartig zu beschleunigen[1]).

Um die Kinetik der Peroxydwirkung zu untersuchen, kommt von vorn herein nur die Vorperiode in Frage, da im nichtstationären Bereich die Verhältnisse zu unübersichtlich werden. Es mußte daher zunächst festgestellt werden, mit welcher Näherung die Geschwindigkeitsverhältnisse in der Vorperiode als stationär zu behandeln sind. Einige in dieser Richtung gemachte Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Polymerisationsverlauf im Anfangsstadium.

c_{per} %	Temp. °C	Zeit Min.	Umsatz %	$v_{Br} \cdot 10^5$ Mol · l⁻¹ · sec⁻¹
0'01	50	225	2'36	1'65
		435	4'71	1'70
		480	5'26	1'72
0'30	50	103	5'40	8'25
		206	11'46	9'26
0'30	70	19	6'39	52'9
		39	12'61	50'9
1'0	70	9	5'71	100
		19	12'76	106
4'0	50	34	7'53	34'85
		69	15'86	36'15

Man sieht, daß bis zu einem Umsatz von etwa 10% die Reaktionsgeschwindigkeit zwar etwas ansteigt, daß man jedoch keinen großen Fehler macht, wenn man sie als konstant behandelt. Bei den folgenden Berechnungen sind daher nur die Anfangsgeschwindigkeiten berücksichtigt, wobei aus den erwähnten Gründen eine Genauigkeit von mehr als ±5% nicht zu erwarten ist. Die angegebenen Geschwindigkeitswerte sind in der Regel Mittelwerte aus vier Einzelversuchen mit Umsätzen von 5 bis 10%.

Als nächstes wurde die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades von der Temperatur untersucht. Es wurde hierbei der unverdünnten Ausgangssubstanz 0'15% Benzoylperoxyd zugesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

[1]) Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich hierbei nicht um eine Wärmeexplosion, sondern um eine Kettenexplosion handelt. G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **47** (1941) 749.

Tabelle 2. **Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad** P **in Abhängigkeit von der Temperatur bei Zusatz von 0·15% Benzoylperoxyd.**

Temp. °C	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	$v_{Br}\cdot 10^5$	$\log v_{Br}$	$\bar{P}$	$\log \bar{P}$
30	3·300	0·70	0·845 — 6	15400	4·188
50	3·096	5·57	0·746 — 5	8600	3·898
70	2·916	34·2	1·534 — 5	3690	3·557
90	2·755	171	2·233 — 5	1800	3·255
110	2·611	752	2·876 — 5	1150	3·061
130	2·481	1110	3·045 — 5	810	2·908
150	2·364	867	2·938 — 5	630	2·800
170	2·262	727	2·862 — 5	680	2·832

Wie früher[1]) gezeigt wurde, ist für diese beiden Größen die Gültigkeit der ARRHENIUSschen Gleichung zu erwarten; es sollte also

$$\log v_{Br} = \text{const} - Q_{Br}/4\cdot57\,T \tag{3}$$

und

$$\log \bar{P} = \text{const} + Q_P/4\cdot57\,T \tag{4}$$

sein. Wie Abb. 2 zeigt, sind diese beiden Beziehungen im Temperaturbereich von 30° bis 120° gut erfüllt. Oberhalb dieser Temperatur tritt

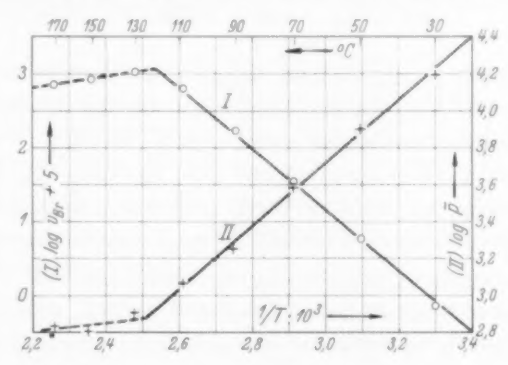


Abb. 2. Bruttogeschwindigkeit (I) und mittlerer Polymerisationsgrad (II) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

keine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und keine Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades mehr ein. Das liegt daran, daß das Peroxyd sich zersetzt (was auch an der Gasentwicklung erkennbar ist), und dann die Polymerisation nicht mehr anregt. Aus der Neigung der Kurve für die Bruttogeschwindigkeit ergibt sich

[1]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187. G. V. SCHULZ, Erg. d. exakt. Naturwiss. **17** (1938) 367.

$Q_{Br} = 19·3$ kcal/Mol. Diese „Bruttoaktivierungsenergie" ist natürlich eine aus den Aktivierungsenergien der Teilprozesse zusammengesetzte Größe. Ferner ist $Q_P = 8·6$ kcal/Mol.

Tabelle 3. Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration.

c_{per} %	c_{per} Mol/l	$v_{Br} \cdot 10^5$	P	$\sqrt{c_{per}}$	$\frac{v_{Br}}{\sqrt{c_{per}}} \cdot 10^3$		$P\sqrt{c_{per}}$
			Versuche bei 50° C				
0·01	0·00039	1·69	16720	0·01975	0·856	0·801	330
0·15	0·00585	5·57	8600	0·0765	0·728		658
0·30	0·0117	8·75	6220	0·108	0·810		672
1·0	0·0390	15·1	3780	0·195	0·765		748
2·0	0·0780	21·3	2940	0·279	0·765		820
4·0	0·156	34·8	2210	0·395	0·884		872
			Versuche bei 70° C				
0·01	0·00039	10·2	9760	0·01974	5·16	4·97	193
0·15	0·00585	34·2	3690	0·0765	4·48		282
0·30	0·0117	51·7	2760	0·108	4·79		298
1·0	0·0390	104	1730	0·195	5·25		342
2·0	0·0780	147	1400	0·279	5·27		391
4·0	0·156	191	942	0·395	4·84		372

In der Tabelle 3 ist die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des zugesetzten Benzoylperoxydes eingetragen. In den beiden letzten Spalten sind die Gleichungen (1) und (2a) nachgeprüft. Es zeigt sich, daß (1) innerhalb der Fehlergrenzen gültig ist, dagegen nicht Gleichung (2a), da sonst das Produkt $\overline{P} \cdot \sqrt{c_{per}}$ konstant sein müßte.

Im Zusammenhang mit den im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuchen läßt sich dieser Befund dadurch deuten, daß der bisher angenommene Reaktionsmechanismus noch durch eine sogenannte Übertragungsreaktion zu ergänzen ist[1]). Diese besteht darin, daß eine wachsende Kette in der Weise abgebrochen wird, daß gleichzeitig das Wachstum einer neuen angeregt wird. Das kann z. B. dann eintreten, wenn das dreiwertige C-Atom am Ende einer wachsenden Kette einem monomeren Molekül ein H-Atom wegnimmt, wodurch dieses in einen Radikalzustand übergeführt wird, der Anlaß zu neuem Kettenwachstum gibt. Die reaktionskinetische Kettenlänge wird hierdurch nicht verändert, nur läuft eine Reaktionskette über mehrere Makromole-

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. M. W. Melville, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 258. P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 258.

küle. Infolgedessen wird durch die Übertragungsreaktion zwar der mittlere Polymerisationsgrad jedoch nicht die Bruttogeschwindigkeit beeinflußt[1]).

Faßt man Gleichung (1) und (3) zusammen und setzt die aus den Versuchen berechneten Konstanten ein, so erhält man

$$v_{Br} = 8.81 \sqrt{c_{per}}\, e^{-19.3/RT} \cdot 10^{9}\ \mathrm{Mol} \cdot \mathrm{l}^{-1} \cdot \mathrm{sec}^{-1}. \tag{5}$$

Hierbei ist c_{per} in Prozenten gerechnet. In Abb. 3 sind sämtliche Versuche aus den Tabellen 1 bis 3 (ergänzt um einige weitere Daten) graphisch aufgetragen. Die Linien sind nach (5) berechnet. Man sieht, daß im Temperaturgebiet von 30° bis 120° C bei Peroxydkonzentrationen von 0.01 bis 4.0% Gleichung (5) erfüllt ist.

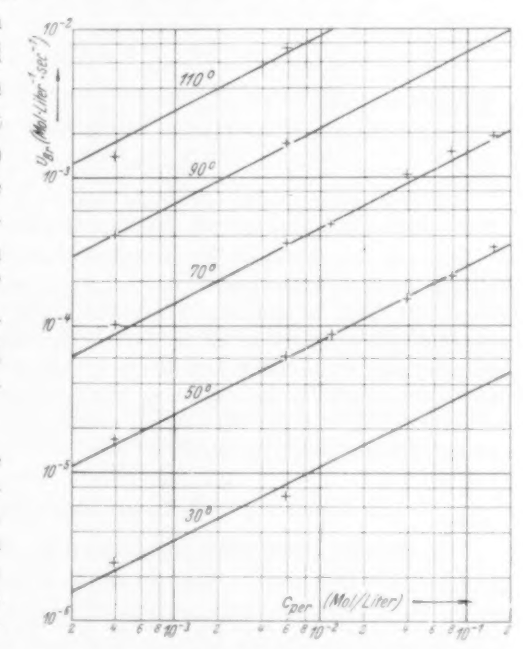


Abb. 3. Bruttogeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration c_{per} bei verschiedenen Temperaturen.

Es sei noch kurz auf eine Arbeit von Norrish und Brookman[2]) (N. u. B.) eingegangen, in der die Polymerisation von Methacrylsäureester unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd und dem Ozonid des Methacrylsäureesters untersucht wurde. Die Autoren kommen hierbei zu Ergebnissen, die zum Teil von den unsrigen abweichen, ohne daß ihre Versuche eine ausreichende Grundlage dafür geben. In Tabelle 3a sind die Daten aus den Tabellen III und IV der Arbeit von N. u. B. ausgewertet. Zur Berechnung der Bruttogeschwindigkeit wurde jeweils nur der erste Umsatzwert verwendet, der bei ungefähr 10% lag. Man sieht (Spalte 4 und 6), daß bei den Ozonidversuchen die

[1]) Beim Styrol war keine Übertragungsreaktion nachzuweisen, was möglicherweise mit dessen geringerer Kettenlänge zusammenhängt. Für das Vinylacetat nehmen Kamenskaja und Medwedew (loc. cit.) das Eintreten einer Übertragungsreaktion an. Letzteres ist jedoch unsicher, da die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Autoren, wie schon gesagt, systematische Fehler enthalten. [2]) R. G. W. Norrish und E. F. Brookman, Proc. Roy. Soc. London (A) **171** (1939) 147.

Wurzelabhängigkeit gemäß Gleichung (1) ausgezeichnet stimmt, was die englischen Autoren nicht bemerkt haben. Eine Auswertung der Benzoylperoxydversuche aus Tabelle II der englischen Arbeit führt zu dem gleichen Ergebnis.

Tabelle 3a. Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anregung mit Ozonid nach Versuchen von NORRISH und BROOKMAN (v_{Br} ist in Prozent Umsatz pro Minute gerechnet; $c_{Oz.}$ bedeutet die Konzentration des Ozonids).

$c_{Oz.}$ Mol-%	$\sqrt{c_{Oz.}}$	80°		90°		$\frac{v_{Br}(90°)}{v_{Br}(80°)}$
		v_{Br}	$v_{Br}/\sqrt{c_{Oz.}}$	v_{Br}	$v_{Br}/\sqrt{c_{Oz.}}$	
0·0066	0·0815	0·053	0·65	0·126	1·56	2·38
0·0131	0·115	0·0776	0·67	0·181	1·58	2·36
0·0296	0·172	0·114	0·66	0·260	1·51	2·30
0·0673	0·260	0·179	0·69	0·412	1·59	2·31

Der Temperaturkoeffizient ergibt sich zu 2·34 im Mittel, woraus sich eine „Bruttoaktivierungsenergie" von 21·6 kcal/Mol errechnet. Die Peroxydversuche bei 90° sind von N. u. B. nicht genau angegeben. Aus der Fig. 4 ihrer Arbeit ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von schätzungsweise 1·9, woraus für Q_{Br} etwa 17 kcal/Mol folgt, in leidlicher Übereinstimmung mit unseren Versuchen. Merkwürdigerweise geben N. u. B. für den Temperaturkoeffizienten 3·3 an und berechnen daraus $Q_{Br} = 30·5$ kcal/Mol, was jedoch im Widerspruch zu ihren Versuchsdaten steht. Auch für die angebliche Gleichheit der Q_{Br}-Werte bei Peroxyd- und Ozonidanregung, aus der die Autoren reaktionskinetische Schlüsse zu ziehen versuchen, kann in ihren Versuchsdaten keine Unterlage gefunden werden[1]).

III. Ableitung einiger Geschwindigkeitsgleichungen.

In diesem Abschnitt werden einige Reaktionsmechanismen im Hinblick auf ihre reaktionskinetischen Konsequenzen durchgerechnet. Außer dem bei dem vorliegenden Untersuchungsobjekt zutreffenden Reaktionsmechanismus rechnen wir noch einige andere Möglichkeiten durch, um deren Nichtzutreffen sicherer nachprüfen zu können.

a) Primärakt, ein „ARRHENIUSscher" Zwischenkörper, aus dem in einer Reaktion erster Ordnung das aktive Produkt entsteht.

Im folgenden wird noch einmal die Ableitung, die früher für das Styrol gegeben wurde[2]), kurz wiederholt, wobei einige dem speziellen Verhalten des Methacrylsäureesters angepaßte Veränderungen vorgenommen werden. Wir legen das auf S. 78 gegebene Reaktionsschema der Rechnung zugrunde.

[1]) Vgl. G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 305. Dort wird auch auf die Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion eingegangen, in der N. u. B. irrige Auffassungen vertreten. [2]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$[BpM] = K_g [M] \cdot [Bp]. \tag{6}$$

Wir bezeichnen die Konzentration des Monomeren mit c_m, die des Zwischenkörpers mit c_z und die des zugesetzten Peroxydes mit c_{per}. Ist $c_{per} \ll c_m$, so können wir c_z als Summand neben c_m vernachlässigen. Aus (6) folgt dann

$$c_z = K_g c_m (c_{per} - c_z),$$

$$c_z = \frac{K_g c_m c_{per}}{1 + K_g c_m}. \tag{7}$$

Besteht der Primärakt in einer nach der ersten Ordnung verlaufenden Umlagerung des Zwischenkörpers, dann ist dessen Geschwindigkeit[1])

$$v_A = k_A c_z = k_A \frac{K_g c_m c_z}{1 + K_g c_m}. \tag{8}$$

Die Bruttogeschwindigkeit hängt von der des Primäraktes und der reaktionskinetischen Kettenlänge ν ab. Es ist also

$$v_{Br} = v_A \cdot \nu. \tag{9}$$

Für die Wachstumsgeschwindigkeit gilt nach Reaktionsgleichung (III)

$$v_B = k_B c^* c_m,$$

worin c^* die Konzentration der angeregten Moleküle (monomer und polymer) ist. Bei höheren Kettenlängen wird die Bruttogeschwindigkeit gleich der Wachstumsgeschwindigkeit, also

$$v_{Br} = k_B c \; c_m. \tag{10}$$

Die Abbruchgeschwindigkeit ist nach Reaktionsgleichung (IV)

$$v_C = k_C c^{*2}. \tag{11}$$

Bei stationärer Reaktion können wir auf Grund der Bodensteinschen Stationaritätsbedingung setzen

$$v_A = v_C, \tag{12}$$

und erhalten dann aus (11), (12) und (8)

$$c^* = \sqrt{\frac{v_A}{k_C}} = \sqrt{\frac{k_A K_g c_m c_{per}}{k_C (1 + K_g c_m)}}. \tag{13}$$

Durch Einsetzen von (13) und (10) ergibt sich dann

$$v_{Br} = \sqrt{\frac{k_A k_B^2 K_g c_{per} c_m^3}{k_C (1 + K_g c_m)}}. \tag{14}$$

Bei konstanter Konzentration von c_m folgt aus (14) die in Gleichung (1) formulierte Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration.

---

[1]) Alle Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Mol · l^{-1} · sec^{-1} gerechnet.

Die reaktionskinetische Kettenlänge ergibt sich aus (9), (8) und (14) zu

$$\nu = \frac{v_{Br}}{v_A} = \sqrt{\frac{k_B^2 (1 + K_g c_m) c_m}{k_C k_A K_g c_{per}}}. \tag{15}$$

Für den Fall, daß alle von einer Reaktionskette erfaßten Moleküle in einem Makromolekül beisammenbleiben, können wir in (15) ν durch den mittleren Polymerisationsgrad ersetzen. Für die Abhängigkeit desselben von der Peroxydkonzentration gilt dann Gleichung (2a). Im vorigen Abschnitt ergab sich, daß dieses durch die Versuche nicht bestätigt wird.

Zur Erklärung dieses Sachverhaltes führten wir die Übertragungsreaktion ein, durch die der mittlere Polymerisationsgrad verkleinert wird, jedoch die reaktionskinetische Kettenlänge unbeeinflußt bleibt. Daher hat die Übertragungsreaktion auch keinen Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit. Man kann sie als einen entarteten Wachstumsschritt auffassen, bei dem die Molekülkette zerreißt. Da die Übertragungsreaktion ebenso wie die Wachstumsreaktion eine solche der wachsenden Kette mit dem Monomeren ist[1]), ist das Verhältnis dieser beiden Reaktionen unabhängig von c_m, c_{per} und c^*, also bei einer bestimmten Temperatur eine Konstante k_u. Wir können also schreiben

$$k_u = v_u / v_B, \tag{16}$$

wobei v_u die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion ist. Es gilt dann

$$\nu = \frac{v_B}{v_C}; \qquad \overline{P} = \frac{v_B}{v_C + v_u}, \tag{17}$$

und wir finden für den mittleren Polymerisationsgrad nach (16) und (17)

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{1}{\nu} + k_u. \tag{18}$$

Setzen wir (15) in (18) ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{\overline{P}} = \sqrt{\frac{k_A k_C K_g c_{per}}{k_B^2 c_m (1 + K_g c_m)}} + k_u. \tag{19}$$

Die experimentelle Nachprüfung der Gleichungen (14) und (19) wird in den beiden nächsten Abschnitten vorgenommen. Im folgenden sollen zunächst noch einige andere Reaktionsmechanismen mit ihren experimentellen Folgerungen durchgerechnet werden.

---

[1]) Es wäre auch möglich, daß die Übertragungsreaktion mit einem Lösungsmittelmolekül stattfindet. Die Versuche zeigen jedoch, daß dieses höchstens in sehr geringen Konzentrationen also bei großem Überschuß des Lösungsmittels vorkommt.

b) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Wachstums vom Molekulargewicht.

Früher wurde von verschiedenen Autoren angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion von der Länge der wachsenden Kette abhängt. BAWN[1]) z. B. entwickelte die Vorstellung, daß der sterische Faktor mit zunehmender Kettenlänge des wachsenden Moleküls abnimmt. Im Extremfalle müßte das dazu führen, daß auch ohne ausgesprochene Abbruchreaktion nur Moleküle endlicher Länge entstehen, indem das Wachstum bei einer gewissen Größe derselben gleichsam einschläft[2]).

Bei den oben gemachten Ableitungen wurde (ebenso wie früher beim Styrol) im Gegensatz zu diesen Überlegungen angenommen, daß k_B unabhängig von der Kettenlänge ist, und zwar bildet diese Annahme eine wesentliche Voraussetzung der erhaltenen Gleichungen. Ohne sie wäre z. B. das Zutreffen von Gleichung (14) und damit auch (1) nicht zu erwarten; denn bei kleinen Peroxydkonzentrationen, bei denen sehr lange Moleküle entstehen, müßte dann die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als nach (1) sein. Das gute Zutreffen der hier abgeleiteten Beziehungen ist also auch ein Beweis für die Unabhängigkeit der Wachstumskonstante von der Kettenlänge.

c) VAN 'T HOFFscher Zwischenkörper; andere Ordnung des Primäraktes.

Ist die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Zwischenkörpers klein gegen k_A, so entsteht ein Zwischenkörper VAN 'T HOFFscher Art, dessen Konzentration neben c_{per} und c_m vernachlässigt werden kann. Man kann dann schreiben

$$c_z \sim c_{per} c_m ,$$

woraus folgt

$$v_A = k_A c_{per} c_m . \qquad \text{(a)}$$

Aus (10), (12) und (a) ergibt sich dann

$$c^* = \sqrt{k_A c_{per} c_m / k_C} . \qquad \text{(b)}$$

Setzt man das in (10) ein, so erhält man

$$v_{Br} \sim c_{per}^{1/2} c_m^{3/2} . \qquad \text{(c)}$$

Diese Gleichung gibt die gefundene Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration des Monomeren nicht richtig wieder, wie Tabelle 4, Spalte 4 zeigt.

---

[1]) C. E. H. BAWN, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 178. [2]) Nach dieser Vorstellung müßten die Makromoleküle am Ende ein dreiwertiges C-Atom tragen. Es wurde jedoch von STAUDINGER und Mitarbeitern [Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2912] durch Versuche über die Addition von Brom an Polystyrol gezeigt, daß das nicht der Fall ist. Auch müßte bei dieser Annahme die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten ganz anders sein, als quantitative Fraktionierversuche ergaben [G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47].

Tabelle 4. Konzentrationsabhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit (Versuche bei 50°; 1% Benzoylperoxyd zugesetzt).

c_m	$v_{Br} \cdot 10^5$	$\frac{v_{Br}}{c_m} \cdot 10^5$	$\frac{v_{Br}}{c_m^{3/2}} \cdot 10^5$	$\frac{v_{Br}}{c_m^2} \cdot 10^5$
0·472	0·42	0·89	1·30	1·89
0·944	1·20	1·27	1·31	1·35
1·89	2·80	1·48	1·08	0·78
3·78	5·78	1·53	0·79	0·405
5·66	9·17	1·62	0·68	0·29
7·55	12·7	1·68	0·61	0·22
9·44	16·0	1·70	0·55	0·18

Nach KAMENSKAJA und MEDWEDEW[1]) tritt beim Vinylacetat der Primärakt durch Zusammenstoß des Zwischenkörpers mit einem Monomeren ein. Ist die Konzentration des Zwischenkörpers durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt, so ergibt sich nach (7)

$$v_A = k_A K_g c_{per} \frac{c_m^2}{1 + K_g c_m},$$

$$v_{Br} = c_m^2 \sqrt{\frac{k_A k_B^2 K_g c_{per} c_m}{k_C (1 + K_g c_m)}} \sim c_m^2 \sqrt{\frac{c_m}{1 + K_g c_m}}. \qquad \text{(d)}$$

Der Ausdruck v_{Br}/c_m^2 muß also mit wachsendem c_m etwas ansteigen, was nach Tabelle 4, Spalte 5, nicht der Fall ist.

Handelt es sich dagegen um einen VAN T' HOFFschen Zwischenkörper, so ist

$$v_A = k_A c_{per} c_m,$$

und es ist dann

$$v_{Br} \sim c_{per}^{1/2} c_m^{5/2}, \qquad \text{(e)}$$

was noch weniger mit den Versuchen in Einklang zu bringen ist als (d).

Die Versuche bei 70° ergeben das gleiche Bild wie die bei 50°, die in Tabelle 4 verwandt wurden. Es sei ferner erwähnt, daß eine entsprechende Auswertung der früher mit Styrol ausgeführten Versuche die gleiche Unvereinbarkeit mit den Gleichungen (c), (d) und (e) ergibt.

d) Anregung durch Radikale, die beim Zerfall des Peroxydes gebildet werden.

Nimmt man an, daß das Peroxyd in Radikale zerfällt, die dann die Polymerisation anregen, so wird der Primärakt durch die nach der ersten Ordnung verlaufende Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxydes bestimmt[2]), es ist also

$$v_A = k_A c_{per}.$$

Bei gegenseitigem Abbruch der wachsenden Ketten ist, wie aus (10) und (13) folgt

$$v_{Br} = k_B c_m \sqrt{v_A / c_{per}}, \qquad \text{(f)}$$

$$v_{Br} \sim c_m \sqrt{c_{per}}. \qquad \text{(g)}$$

[1]) KAMENSKAJA und MEDWEDEW, loc. cit. [2]) Die Polymerisationsanregung durch Zersetzung einer Azoverbindung geht in dieser Weise vor sich. Vgl. G. V. SCHULZ, Naturwiss. 27 (1939) 659. Z. Elektrochem. 47 (1941) 265.

Bei konstanter Peroxydkonzentration müßte also v_{Br} proportional c_m sein. Wie Abb. 4 zeigt, hängt jedoch v_{Br}/c_m noch von c_m ab, so daß der angenommene Reaktionsmechanismus nicht zutreffen kann.

Man könnte versuchen, durch folgende weitere Reaktion eine bessere Anpassung an die Versuchsresultate zu erzielen. Die durch den Peroxydzerfall erzeugten Radikale könnten sich z. B. gegenseitig vernichten, wie das früher für die durch Zersetzung einer Azoverbindung erzeugten Radikale nachgewiesen wurde[1]. Die Geschwindigkeit des Primäraktes hängt dann von der stationären Konzentration der Radikale c_R ab. Diese sind durch drei Geschwindigkeiten bestimmt:

1. Zerfall des Peroxydes

$$\left(\frac{dc_R}{dt}\right)_1 = k_0\, c_{per}. \tag{h}$$

2. Vereinigung zweier Radikale

$$\left(\frac{dc_R}{dt}\right)_2 = -\, k_R\, c_R^2. \tag{i}$$

3. Primärakt

$$\left(\frac{dc_R}{dt}\right)_3 = -\, k_A\, c_R\, c_m. \tag{k}$$

Im stationären Zustand ist die Summe dieser drei Geschwindigkeiten gleich 0, so daß sich ergibt

$$k_0\, c_{per} - k_R\, c_R^2 - k_A\, c_R\, c_m = 0.$$

$$c_R = \frac{k_A\, c_m}{k_R}\left(\sqrt{1 + \frac{2\, k_R\, k_0\, c_{per}}{k_A^2\, c_m^2}} - 1\right). \tag{l}$$

Die Geschwindigkeit des Primäraktes ist dann nach (k) und (l)

$$v_A = \frac{k_A^2\, c_m^2}{k_R}\left(\sqrt{1+\mu} - 1\right), \tag{m}$$

wobei

$$\mu = \frac{2\, k_R\, k_0\, c_{per}}{k_A^2\, c_m^2} \tag{n}$$

ist. Nehmen wir für Wachstum und Abbruch den gleichen Mechanismus wie im Abschnitt IIIa an, so erhalten wir die Bruttogeschwindigkeit durch Einsetzen von (m) in (f), also

$$v_{Br} = \frac{k_B\, k_A\, c_m^2}{\sqrt{k_C\, k_R}}\left(\sqrt{1+\mu} - 1\right)^{1/2}. \tag{o}$$

Gleichung (o) läßt sich mit den Versuchen wegen ihrer komplizierten Form nur schwierig vergleichen. Wir können jedoch zwei Grenzfälle unterscheiden, von denen aus der Vergleich durchführbar wird:

a) Ist $\mu < 1$, so gilt näherungsweise $\sqrt{1+\mu} = 1 + \mu/2$, und (o) nimmt dann die Form

$$v_{Br} = \mathrm{const}\; c_m^2 \sqrt{c_{per}/c_m^2} \tag{p}$$

an. Es müßte dann gelten

$$v_{Br} \sim c_m \quad \text{und} \quad v_{Br} \sim \sqrt{c_{per}}. \tag{q}$$

Die erste dieser beiden Proportionalitäten ist mit den Versuchen nicht vereinbar (vgl. **Abb. 4** und Tabelle 4), während die zweite die Versuchsresultate richtig wiedergibt.

---

[1]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265.

b) Ist $\mu \gg 1$, dann gilt

$$v_{Br} = \text{const}\, c_m^2 \sqrt{\left(\text{const}\, \frac{c_{per}}{c_m^2}\right)^{1/2} - 1}\,. \tag{r}$$

Es wäre dann näherungsweise

$$v_{Br} \sim c_m^{3/2} \quad \text{und} \quad v_{Br} \sim \sqrt[4]{c_{per}}\,. \tag{s}$$

Beide Beziehungen (s) sind mit den Versuchen nicht vereinbar.

Nimmt man an, daß μ zwischen den beiden Möglichkeiten a und b liegt, so wäre die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von c_m mit Hilfe von (o) näherungsweise zu erfassen. Die Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration müßte dann aber wesentlich schwächer sein, als der Quadratwurzel nach (q) entspricht, was sich wieder mit den Versuchen nicht verträgt.

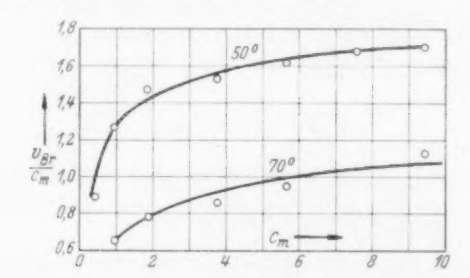


Abb. 4. Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration des Monomeren (bei 50° ist der Ordinatenmaßstab mit 10^{-5}, bei 70° mit 10^{-4} zu multiplizieren).

Bei den bisherigen Ableitungen ist nun ein Effekt nicht berücksichtigt worden, der im Falle, daß ein Radikalzerfall des Peroxydes statthat, sicher eintreten müßte, nämlich der Abbruch der Reaktionsketten durch die Radikale. In einer früheren Arbeit[1]) wurde nachgewiesen, daß gerade die Ketten des Methacrylsäureesters besonders leicht durch Radikale abgebrochen werden. In diesem Falle müßte jedoch die Bruttogeschwindigkeit bei Erhöhung der Peroxydkonzentration noch wesentlich schwächer als mit $\sqrt{c_{per}}$ zunehmen. In der schon erwähnten Arbeit wurde z. B. gefunden, daß die Radikale den Primärakt etwa im gleichen Maße wie den Abbruch beschleunigen, so daß die Bruttogeschwindigkeit fast unabhängig von der Geschwindigkeit der Radikalerzeugung wurde. Bei der Peroxydwirkung sind dagegen keine Andeutungen derartiger Effekte zu bemerken.

Die vorangegangenen Betrachtungen bezogen sich hauptsächlich auf die Bruttogeschwindigkeit, weil bei dieser die sich ergebenden Beziehungen eindeutiger sind und daher leichter eine Entscheidung erlauben. Der Polymerisationsgrad kann wegen der Übertragungsreaktion durch entsprechende Wahl der Konstanten den Versuchsergebnissen besser angepaßt werden. — Für den Fall, daß das Peroxyd in Radikale zerfällt, die die Ketten abbrechen, ist jedoch zu erwarten, daß bei Erhöhung der Peroxydkonzentration der Polymerisationsgrad stärker als propor-

[1]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265.

tional $\sqrt{c_{per}}$ herabgesetzt wird. Die tatsächliche Herabsetzung ist jedoch schwächer als proportional dieser Größe, wie die letzte Spalte in Tabelle 3 zeigt.

Es wurden noch weitere Hilfsannahmen gemacht, die jedoch auch nicht zu einer Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen führten. Daher kann die Radikalzerfallstherorie der Peroxydwirkung als widerlegt angesehen werden. Es sei noch bemerkt, daß wir auch die früheren Versuche am Styrol den hier beschriebenen Prüfungen unterwarfen, wobei sich das gleiche Resultat wie beim Methacrylsäureester ergab.

IV. Genauere Prüfung des Reaktionsmechanismus und Ermittlung der Reaktionskonstanten für die Teilreaktionen.

Zur Nachprüfung der im Abschnitt IIIa abgeleiteten Beziehungen wurde die Bruttogeschwindigkeit und der mittlere Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Monomeren und des Benzoylperoxydes gemessen. Bei den Verdünnungsversuchen wurde Benzol als Lösungsmittel angewandt, das nach früheren Versuchen am Styrol[1]) nur außerordentlich wenig in die Reaktion eingreift, so daß es mit guter Näherung als reines Verdünnungsmittel angesehen werden kann. Jede Meßreihe wurde bei zwei Temperaturen gemacht (50° und 70°), um soweit möglich Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der Teilreaktionen ausrechnen zu können. Diese gelten, wie aus den Versuchen des Abschnittes II hervorgeht, für den Temperaturbereich von etwa 30° bis 120°. Oberhalb von 120°, wo die Zersetzung des Peroxydes eintritt, sind die hier abgeleiteten Beziehungen selbstverständlich nicht mehr gültig.

Die Messungen, auf denen die folgenden Rechnungen beruhen, sind in den Tabellen 3 und 6 zusammengestellt. In Tabelle 3 ist die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit und des Polymerisations-

Tabelle 6. Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad bei variierter Konzentration des Monomeren (c_{per} = 0'0413 Mol/l).

c_m		50°		70°	
Vol.-%	Mol/l	$v_{Br} \cdot 10^5$	P	$v_{Br} \cdot 10^5$	P
5	0'472	0'42	307	—	—
10	0'944	1'20	636	6'16	288
20	1'89	2'80	1085	14'8	485
40	3'78	5'78	2010	32'5	887
60	5'66	9'17	2460	53'8	1180
80	7'55	12'7	3100	—	—
100	9'44	16'0	3780	101	1730

[1]) G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 385.

grades von der Peroxydkonzentration, in Tabelle 6 von der Konzentration des Monomeren eingetragen.

Aus den Versuchsdaten ergeben sich vier funktionelle Abhängigkeiten:

1. v_{Br} in Abhängigkeit von c_{per},
2. v_{Br} in Abhängigkeit von c_m,
3. P in Abhängigkeit von c_{per} und
4. P in Abhängigkeit von c_m,

an denen die oben aufgestellten Gleichungen (14) und (19) nachgeprüft werden können.

Bei Konstanthaltung von c_m ergibt sich aus (14)

$$v_{Br} = a\sqrt{c_{per}} \tag{20}$$

mit

$$a = \sqrt{\frac{k_B^2 k_A K_g c_m^3}{k_C (1 + K_g c_m)}}. \tag{20a}$$

Halten wir andererseits c_{per} konstant, so folgt aus (14)

$$\left(\frac{c_m}{v_{Br}}\right)^2 = A + \frac{B}{c_m} \tag{21}$$

mit

$$A = k_C / k_B^2 k_A c_{per} \tag{21a}$$

und

$$B = k_C / k_B^2 k_A K_g c_{per}. \tag{21b}$$

In diesen beiden Meßreihen sind also a, A und B Konstanten.

Andererseits erhalten wir aus (19) folgende beiden nachprüfbaren Beziehungen für den Polymerisationsgrad. Bei konstant gehaltenem c_m ist

$$1/P = k_u + C\sqrt{c_{per}}, \tag{22}$$

wobei

$$C = \sqrt{\frac{k_C k_A}{k_B^2} \frac{K_g}{c_m (1 + K_g c_m)}} \tag{22a}$$

ist. Bei Konstanthaltung von c_{per} ergibt sich demgegenüber

$$\frac{1}{c_m (1/P + k_u)^2} = D + E c_m, \tag{23}$$

wobei

$$D = k_B^2 / k_A k_C K_g c_{per} \tag{23a}$$

und

$$E = k_B^2 / k_A k_c c_{per} \tag{23b}$$

sind. In diesen beiden Meßreihen sind C, D und E Konstanten.

Die Nachprüfung von (20) ist bereits in Tabelle 3 geschehen. Es zeigte sich, daß a, wie erwartet, konstant ist.

Die Nachprüfung von (21) bis (23) geschieht am einfachsten graphisch. Nach (21) muß sich eine Gerade ergeben, wenn man

$(c_m/v_{Br})^2$ gegen $1/c_m$ aufträgt (Meßreihe aus Tabelle 6). Dann ergibt sich eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt A und der Neigung B.

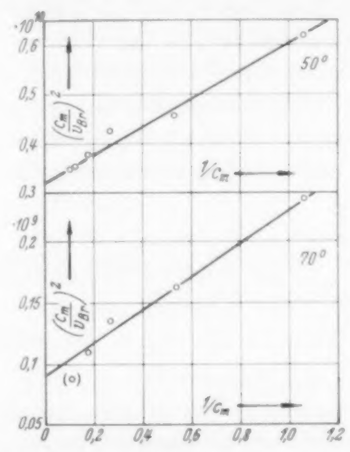


Abb. 5. Auftragung nach Gleichung (21). (Bruttogeschwindigkeit gegen Konzentration des Monomeren; A = Ordinatenabschnitt, B = Neigung der Geraden.)

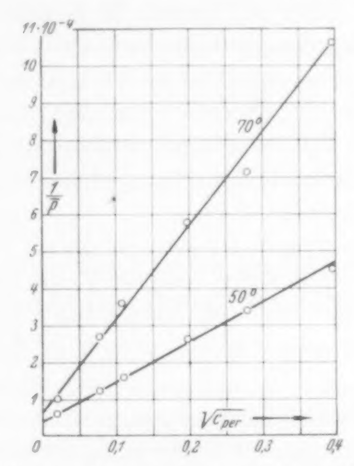


Abb. 6. Auftragung nach Gleichung (22). (Polymerisationsgrad gegen Peroxydkonzentration, k_u = Ordinatenabschnitt, c = Neigung der Geraden.)

In Abb. 5 ist dies geschehen. Man sieht, daß die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend ist. Dadurch, daß v_{Br} im Quadrat steht, wird der Meßfehler verdoppelt, wodurch die etwas größere Streuung hervorgerufen wird.

In Abb. 6 ist die Nachprüfung von (22) durchgeführt, indem $1/P$ gegen $\sqrt{c_{per}}$ aufgetragen wurde (Meßreihe aus Tabelle 3). Die Übereinstimmung ist hier besonders gut.

Schließlich wurde in Abb. 7 Gleichung (23) nachgeprüft, indem $1/c_m(1/P+k_u)^2$ gegen c_m aufgetragen wurde (Meßreihe aus Tabelle 6). Auch hier ergibt sich befriedigende Übereinstimmung.

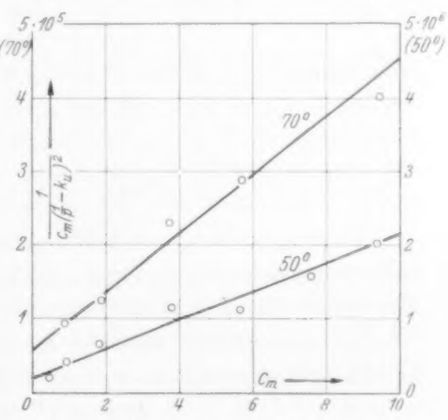


Abb. 7. Auftragung nach Gleichung (23). (Polymerisationsgrad gegen Konzentration des Monomeren; D = Ordinatenabschnitt, E = Neigung der Geraden.)

Die etwas größere Streuung rührt wieder daher, daß eine Meßgröße, der Polymerisationsgrad, ins Quadrat erhoben ist.

Die auf diesem Wege gefundenen Konstanten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Aus diesen sich unmittelbar aus den Versuchen ergebenden Zahlenwerten lassen sich die in den Gleichungen (14) und (19) verwendeten Reaktionskonstanten folgendermaßen ausrechnen.

Die Gleichgewichtskonstante K_g ergibt sich aus der Versuchsreihe mit variierter Peroxydkonzentration nach der aus (21a) und (21b) folgenden Gleichung

$$K_g = A/B. \tag{24}$$

Unabhängig davon findet man aus der Reihe mit variierter Konzentration des Methacrylsäureesters nach (23a) und (23b)

$$K_g = E/D. \tag{25}$$

Tabelle 7. Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten. (Bei den Versuchen mit konstanter Peroxydkonzentration ist $c_{per} = 0{\cdot}0413$, in den Versuchen mit konstanter Konzentration des Monomeren ist $c_m = 9{\cdot}44$.)

Konstante	Ermittelt nach	Meßreihe	50°		70°	
$a \cdot 10^3$	Gl. (20	Tab. 3	0·801		4·97	
$A \cdot 10^{-8}$	„ (21); Abb. 5	„ 6	32		0·92	
$B \cdot 10^{-8}$	„ (21); „ 5	„ 6	28·5		1·34	
$C \cdot 10^3$	„ (22); „ 6	„ 3	1·03		2·50	
$D \cdot 10^{-5}$	„ (23); „ 7	„ 6	1·75		0·6	
$E \cdot 10^{-5}$	„ (23); „ 7	„ 6	2·0		0·4	
K_g	Gl. (24)		1·12	1·04	0·685	0·68
	„ (25)		0·95		0·67	
$\frac{k_B^2}{k_C} \cdot 10^2$	„ (26)		0·845	0·86	2·18	2·19
	„ (27)		0·875		2·20	
$k_A \cdot 10^6$	„ (21a)		0·865	0·94	11·9	13·1
	„ (22a)		0·91		14·2	
	„ (23b)		1·04		13·3	
$k_u \cdot 10^5$	„ (22); Abb. 6		4·0		6·8	

Die Geschwindigkeitskonstanten für Kettenwachstum und Kettenabbruch entsprechend (5) und (6) kann man auf Grund der bisherigen Messungen für sich allein nicht bestimmen, da c^* nicht bekannt ist. Es läßt sich jedoch nach (21a), (21b), (23a) und (23b) folgender Quotient bestimmen

$$\frac{k_B^2}{k_C} = \frac{E - D}{A - B}. \tag{26}$$

Unabhängig hiervon gilt nach (20a) und (22a)

$$\frac{k_B^2}{k_C} = \frac{a}{C c_m^2}, \tag{27}$$

worin c_m die Konzentration des Monomeren ist, die in der Versuchsreihe mit variierter Peroxydkonzentration angewandt wurde (Tabelle 3).

Schließlich erhält man k_A, wenn man die nach den Gleichungen (24) bis (27) erhaltenen Werte von K_g und k_B^2/k_C in (21a), (22a) oder (23c) einsetzt. Da diese Gleichungen ganz verschiedenen Meßreihen angehören, ergibt sich hieraus eine wichtige gegenseitige Kontrolle für die Richtigkeit der Werte bzw. der der Rechnung zugrundegelegten Vorstellungen.

Die Geschwindigkeitskonstante k_u für die relative Häufigkeit der Übertragungsreaktion erhält man aus den Versuchen mit variierter Peroxydkonzentration nach (22). Eine Bestätigung für diesen Wert ergibt sich durch die Gültigkeit von (23), die für die Versuche mit variierter Konzentration des Monomeren gilt.

Aus den bei zwei Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden die in Tabelle 8 zusammengestellten Aktivierungsenergien nach der ARRHENIUSschen Gleichung ausgerechnet. Q_g ist die Bildungswärme der in diesem Fall exothermen Zwischenverbindung.

Tabelle 8. Aktivierungsenergien.

$$Q_g = 4{\cdot}7 \text{ kcal/Mol}$$
$$q_A = 28{\cdot}9 \quad ,,$$
$$2q_B - q_C = 10{\cdot}3 \quad ,,$$
$$q_u - q_B = 5{\cdot}65 \quad ,,$$

Zur endgültigen Kontrolle der in dieser Arbeit abgeleiteten Beziehungen wurden noch einmal die in den Tabellen 3 und 6 enthaltenen Meßreihen nach den Gleichungen (14) und (19) nachgerechnet unter Benutzung der in Tabelle 7 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten. Das Endergebnis ist in den Tabellen 9 und 10 angegeben.

Die Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Zahlen zeigt, daß die Abweichungen in keinem Fall die Fehlergrenze der Messungen überschreiten. Wenn man gleichzeitig bedenkt, daß die anderen hier von vorn herein möglichen Reaktionsmechanismen nach den Berechnungen der Abschnitte IIIc und IIId zu bedeutenden systematischen Abweichungen von den Versuchsresultaten führen, so kann man den hier angenommenen Reaktionsmechanismus für die Polymerisation des Methacrylsäureesters als bewiesen ansehen.

Tabelle 9. Gefundene und berechnete Werte für Bruttogeschwindigkeit, mittleren Polymerisationsgrad und reaktionskinetische Kettenlänge bei variierter Peroxydkonzentration ($c_m = 9{\cdot}44$; Tabelle 3).

c_{per} %	$v_{Br} \cdot 10^5$ gef.	$v_{Br} \cdot 10^5$ ber. nach (14)	P gef.	P ber. nach (19)	ν ber. nach (15)
		Versuche bei 50° C			
0·01	1·69	1·57	16700	16500	48200
0·15	5·57	6·12	8600	8240	12300
0·30	8·75	8·65	6220	6470	8730
1·0	15·1	15·6	3780	4050	4830
2·0	21·3	22·3	2940	2980	3380
4·0	34·8	31·6	2210	2180	2390
		Versuche bei 70° C			
0·01	10·2	9·2	9760	8700	21300
0·15	34·2	36·1	3690	3970	5440
0·30	51·7	50·9	2760	3050	3850
1·0	104	92	1730	1860	2130
2·0	147	132	1400	1350	1490
4·0	191	186	942	980	1050

Tabelle 10. Gefundene und berechnete Werte für Bruttogeschwindigkeit, Polymerisationsgrad und reaktionskinetische Kettenlänge bei variierter Konzentration des Monomeren ($c_{per} = 0{\cdot}0413$; Tabelle 6).

c_m Mol/l	$v_{Br} \cdot 10^5$ gef.	$v_{Br} \cdot 10^5$ ber. nach (14)	P gef.	P ber. nach (19)	ν ber. nach (15)
		Versuche bei 50° C			
0·472	0·42	0·495	307	387	395
0·944	1·20	1·21	636	625	642
1·89	2·80	2·81	1085	1070	1115
3·78	5·78	6·16	2010	1875	2030
5·66	9·17	9·58	2460	2620	2930
7·55	12·7	13·1	3100	3330	3840
9·44	16·0	16·4	3780	3990	4750
		Versuche bei 70° C			
0·944	6·16	6·39	288	298	305
1·89	14·8	15·3	485	509	528
3·78	32·5	34·8	887	848	900
5·66	53·8	54·6	1180	1185	1285
9·44	101	95	1730	1800	2050

V. Der zeitliche Verlauf der Polymerisation im verdünnten Zustand.

Während im unverdünnten Zustand die durch Peroxyd beschleunigte Polymerisation des Methacrylsäureesters stets explosiven Charakter annimmt[1]), verläuft sie im verdünnten Zustand, wie in einer vorangegangenen Arbeit bereits gezeigt[2]), stetiger. Wir machten

[1]) G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. Elektrochem. **47** (1941) 749.

[2]) G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. physik. Chem. (6) **50** (1941) 305.

einige Versuche zur Nachprüfung der Frage, ob sich der Reaktionsverlauf im unverdünnten Zustand einfach als Funktion der Konzentration des Monomeren ergibt, d. h. also durch zeitliche Integration der die Reaktionsordnung angebenden Gleichungen (14) und (19), oder ob auch bei der Reaktion in Lösung bereits der beschleunigende Faktor erkennbar ist, der im reinen Zustand die Reaktion bis zur Explosion steigert. Im letzteren Falle wäre die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur eine Funktion der Konzentration des Ausgangsproduktes, sondern es müßte noch ein Zeitfaktor mitbestimmend sein.

Nach (14) ist

$$-\frac{dc_m}{dt} = \gamma \sqrt{c_m^3/(1 + K_g c_m)}, \tag{28}$$

worin

$$\gamma = \sqrt{c_{per} k_A k_B^2/k_t} \tag{28a}$$

ist. Wir können die Peroxydkonzentration als näherungsweise konstant ansehen, da diese sich nach Versuchen von KAMENSKAJA und MEDWEDEW[1]) in den Zeiten, die wir anwandten, nur wenig ändert. Durch Integration von (28) ergibt sich

$$\frac{f(c_t) - f(c_0)}{t} = \gamma, \tag{29}$$

wobei

$$f(c) = 2\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} + \sqrt{K_g}\,\ln\frac{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} - \sqrt{K_g}}{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} + \sqrt{K_g}}$$

ist. Ferner ist c_0 die Anfangskonzentration des Monomeren und c_t dessen Konzentration zur Zeit t.

Die zeitliche Entwicklung des Polymerisationsgrades ergibt sich aus den nachfolgend abgeleiteten Beziehungen. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß der Polymerisationsgrad P der zur Zeit t entstehenden Polymeren (unter der oben angenommenen Voraussetzung: Kein Zeitfaktor) von der zu dieser Zeit vorliegenden Konzentration des Monomeren c_t nach (19) abhängen muß. Der mittlere Polymerisationsgrad, der gemessen wird, ist jedoch ein Mittel über die gesamte von Beginn der Reaktion bis zur Zeit t gebildete Substanzmenge. Wir bezeichnen ihn mit $\bar{P}$.

Die Berechnung des Gesamtmittels geschieht folgendermaßen. Definitionsgemäß[2]) ist der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{P}$ einer Substanzmenge m durch die Gleichung

$$P = m/n \tag{30}$$

[1]) S. KAMENSKAJA und S. MEDWEDEW, Acta physikochim. URSS. **13** (1940) 531.
[2]) Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; **47** (1940) 155.

gegeben, wobei m die Menge in Grundmolen (d. h. Molen des Monomeren) und n die Mohlzahl der darin enthaltenen Substanz ist. Handelt es sich um ein Gemisch mehrerer Teilmengen Δm_i mit jeweils verschiedenen Polymerisationsgraden P_i, dann ist

$$n = \sum \Delta m_i / P_i.$$

Sind die Teilmengen klein, so kann man setzen

$$n = \int_0^m \frac{1}{P}\, dm.$$

Ist der zur Teilmenge dm gehörende Polymerisationsgrad selbst ein Mittelwert, so gilt

$$n = \int_0^m \frac{1}{P}\, dm. \tag{31}$$

Der aus vielen solchen Teilmengen gebildete Mittelwert $\overline{P}$ ist dann nach (30) und (31)

$$\overline{P} = \frac{m}{\int_0^m \frac{1}{P}\, dm}. \tag{32}$$

Statt der Mengen können wir die Konzentrationen einsetzen. Dann entspricht der Gesamtmenge die Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_t$ und wir erhalten

$$P = \frac{c_0 - c_t}{\int_{c_0}^{c_t} \frac{1}{P}\, dc}. \tag{33}$$

Der zu dem kleinen Umsatz dc gehörende Polymerisationsgrad P hängt von c nach (19) ab. Beim Einsetzen von (19) in (33) vernachlässigen wir die Übertragungsreaktion, die bei den angewandten Konzentrationen an Peroxyd und Monomeren gegenüber dem normalen Kettenabbruch stark zurücktritt (vgl. Tabelle 10) und erhalten somit

$$\overline{P} = \frac{c_0 - c_t}{\delta \int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{\sqrt{c(1 + K_g c_t)}}}, \tag{34}$$

wobei

$$\delta = \sqrt{k_A K_g c_{per} k_C / k_B^2} \tag{34 a}$$

ist. Integriert ergibt sich

$$\overline{P} = \frac{c_0 - c_t}{\delta [F(c_t) - F(c_0)]} \tag{35}$$

mit

$$F(c) = \frac{1}{\sqrt{K_g}} \ln \frac{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} - \sqrt{K_g}}{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} + \sqrt{K_g}}. \tag{35a}$$

Wir führten Versuche mit mehreren Ausgangskonzentrationen (10, 20 und 40%) durch, deren Ergebnis in Tabelle 11 mitgeteilt ist. Als Lösungsmittel verwandten wir, wie schon gesagt, Benzol. Die Peroxydkonzentration war bei allen Versuchen 1% (bezogen auf 100 cm³ Lösung). In den ersten drei Spalten der Tabelle 11 ist der Umsatz als Zeitfunktion angegeben. Aus diesen Werten ist nach (29) und (29a) γ ausgerechnet. Der aus den in Tabelle 7 zusammengestellten Konstanten nach (28a) ausgerechnete Wert für γ ist $1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$. Aus den Zeitversuchen ergeben sich nach (29) die in der 4. Spalte angebenen γ-Werte. Man sieht einen leichten zeitlichen Gang, der allerdings kaum außerhalb der Fehlergrenze liegt. Sollte er reell sein, so könnte man in ihm eine Andeutung des Faktors vermuten, der im unverdünnten Zustand die Explosion hervorruft.

Tabelle 11. Zeitlicher Verlauf der Polymerisation in Lösung. (50° C; $c_{per} = 0{\cdot}0143$ Mol/l; $\gamma = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$ nach Gleichung (28a); $\delta = 2{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$ nach Gleichung (34a) und Tabelle 7).

Zeit Min.	Umsatz %	c_t Mol/l	$\gamma \cdot 10^5$ nach (29)		$P_{gef.}$	$P_{ber.}$ nach (35)	$\delta \cdot 10^3$ nach (35)	
			Anfangskonzentration 10%					
0	0	0·944	—		—	—	—	
65	4·67	0·900	1·76	2·16	636	615	2·02	2·20
120	9·6	0·833	2·07		620	600	2·10	
460	32·8	0·634	2·21		525	550	2·22	
955	55·6	0·419	2·33		455	465	2·22	
1450	69·8	0·285	2·41		400	430	2·23	
			Anfangskonzentration 20%					
0	0	1·88	—		—	—	—	
80	7·04	1·755	1·90	2·09	1085	1080	2·00	2·13
145	12·9	1·644	2·08		1030	1020	2·15	
320	26·1	1·396	2·06		880	945	2·33	
1420	73·8	0·494	2·31		740	710	2·04	
			Anfangskonzentration 40%					
0	0	3·776	—		—	—	—	
75	6·84	3·518	1·83	2·05	2010	2040	2·14	2·11
140	12·8	3·294	2·04		2030	1920	2·02	
285	24·2	2·862	1·83		1700	1820	2·33	
720	54·4	1·723	2·20		1560	1410	1·96	
1400	80·1	0·752	2·37		—	1150	—	

In der 5. und 6. Spalte stehen die gefundenen und die nach (35) für den jeweiligen Umsatz berechneten Polymerisationsgrade. Auch hier herrscht Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Die δ-Werte sind, wie auf Grund von (34a) zu erwarten, konstant und stimmen mit den berechneten ($\delta = 2{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$) befriedigend überein.

Es zeigt sich also, daß auch der zeitliche Verlauf der Polymerisation mit dem hier angenommenen Reaktionsmechanismus in guter Übereinstimmung steht.

VI. Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über die durch Peroxyde angeregten Polymerisationsvorgänge.

Durch die Arbeiten, die in den letzten Jahren in einer Reihe von Laboratorien ausgeführt wurden, ist es gelungen, die Polymerisationsvorgänge weitgehend aufzuklären und die noch offenen Fragen einer exakten Bearbeitung zugänglich zu machen. Voraussetzung hierfür war die Ausarbeitung genauer Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, besonders der osmotischen[1]) und der viscosimetrischen[2]) Methode, sowie überhaupt die Durcharbeitung und Klärung der chemischen und physikalischen Behandlungsweisen makromolekularer Stoffe[3]). Auf Grund der bisherigen Ergebnisse scheinen die Polymerisationsreaktionen in mancher Hinsicht einfacher zu sein als andere Kettenreaktionen[4]).

Am weitesten geklärt ist gegenwärtig das Kettenwachstum und der Kettenabbruch. Für diese Teilreaktionen konnte auf Grund von Versuchen über die direkte Einwirkung freier Radikale auf Styrol und Methacrylsäureester[5]), deren Ergebnis mit den anderen Erfahrungen in guter Übereinstimmung stand, das Kettenschema mit Wachstum über Radikale und gegenseitigem Abbruch zweier wachsender Ketten, sicher fundiert werden. Für das Vinylacetat (und damit auch andere Vinylderivate) ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit der gleiche Mechanismus, wie aus der bei all diesen Verbindungen größenordnungsmäßig übereinstimmenden Kettenlänge der Mole-

[1]) Zusammenfassende Darstellung bei G. V. SCHULZ, Fortschr. d. Chem. Phys. u. Technologie makromol. Verbindungen **2** (1941) 49. [2]) Vgl. H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie. Braunschweig 1940. [3]) H. STAUDINGER, Die hochmol. organ. Verbindungen. Berlin 1932. [4]) Über die Polymerisationsreaktionen als Kettenreaktionen vgl. die Diskussion, Z. Elektrochem. **47** (1941) 760. [5]) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265.

küle[1]) und den reaktionskinetischen Ergebnissen der Arbeiten von CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL (loc. cit.) und KAMENSKAJA und MEDWEDEW (loc. cit.) gefolgert werden kann. Das Zwischenwirken der Übertragungsreaktion spielt beim Styrol keine, beim Methacrylsäureester eine verhältnismäßig geringe Rolle und ist für das Vinylacetat noch nicht sicher nachgewiesen.

Der Primärakt der Peroxydwirkung findet beim Styrol und Methacrylsäureester nach dem gleichen Mechanismus, beim Vinylacetat nach einem nur schwach abgeänderten Mechanismus statt. Hier wäre es wichtig, die chemische Natur der Zwischenverbindung BpM aufzuklären. Einen Schritt in dieser Richtung machten kürzlich KERN und KÄMMERER[2]), indem sie nachwiesen, daß das Peroxyd in das Makromolekül eingebaut wird. In einem Polystyrolmolekül befinden sich nach den Versuchen dieser Autoren 2 Peroxydmoleküle (mit ihrem gesamten Sauerstoff), also wahrscheinlich an jedem Ende eines. Wegen dieses Einbaues in das Reaktionsprodukt kann man die Peroxydwirkung nicht als eine Katalyse bezeichnen, worauf schon vor einigen Jahren hingewiesen wurde[3]).

Für das Kettenwachstum ergibt sich jetzt die wichtige Aufgabe, dessen Geschwindigkeitskonstante k_B für sich allein zu bestimmen, da bisher nur der für Wachstum und Abbruch gemeinsam gültige Ausdruck k_B^2/k_C sicher ermittelt werden konnte. Wesentlich ist das in Abschnitt IIb besprochene Ergebnis, daß die Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums und Abbruches von der Kettenlänge des wachsenden Polymeren unabhängig sind[4]).

Es sind in letzter Zeit zwei Versuche gemacht worden, den Wert von k_B wenigstens abzuschätzen. Setzt man die für die Rekombination zweier freier Radikale von RICE und HERZFELD[5]) bestimmten Aktivierungsenergien und sterischen Faktoren als gültig für den Kettenabbruch voraus, so erhält man für das Kettenwachstum $q_B = 9$ bis 11 kcal/Mol und einen sterischen Faktor von etwa 10^{-4} [3]). Die Wachstumsdauer eines Moleküls vom Polymerisationsgrad 10^3 ist dann im unverdünnten Zustand bei Zimmertemperatur etwa 100 sec, während

[1]) H. STAUDINGER u. H. WARTH, J. prakt. Chem. **155** (1940) 261. [2]) W. KERN und H. KÄMMERER, unveröffentlichte Versuche. [3]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. Das übersehen KAMENSKAJA und MEDWEDEW, loc. cit. [4]) Für die Polykondensationsreaktionen hat kürzlich P. J. FLORY [J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3334] den gleichen Sachverhalt nachgewiesen. [5]) F. O. RICE und K. HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284.

ein Versuch, das Ausklingen der Reaktion nach Unterbrechung des Primäraktes zu messen, als obere Grenze für die Wachstumsdauer 2 Minuten ergeben hatte[1]).

Neuerdings versuchten JONES und MELVILLE[2]), die Lebensdauer der aktiven Teilchen abzuschätzen, indem sie den von ihnen zurückgelegten Diffusionsweg maßen. Sie regten in Dampf von Acrylsäureester durch zwei parallele Lichtstrahlen Polymerisation an und bestimmten den Abstand derselben, bei dem das Wachstum aktiver Teilchen die aus dem einen Strahl kamen durch solche, die aus dem anderen kamen, noch abgebrochen wurde. Unter bestimmten (allerdings nicht sehr sicheren) Annahmen über die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen erhielten sie dann für ihre mittlere Lebensdauer 1·8 Sekunden (bei einem Polymerisationsgrad von ungefähr 50 bis 100). Der sterische Faktor des Wachstums ist dann etwa 10^{-5} bei einer Aktivierungsenergie von 4 kcal/Mol.

Auch diese Versuche sind gut zu verstehen, wenn man das Zutreffen eines Radikalmechanismus annimmt. Ungeklärt ist bislang noch die Frage, auf welche Weise während des Primäraktes der Radikalzustand entsteht.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir verbindlichst der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie sowie der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft. Die I.G. Farbenindustrie (Werk Ludwigshafen) stellte uns freundlicherweise die Ausgangsstoffe zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

[1]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187.
[2]) T. T. JONES und H. W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc. London (A) **175** (1940) 962.

Freiburg i. Br. Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des chemischen Laboratoriums der Universität.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 133: Stickstoffkörper XXII: Chlor- und Brompikrin. Trichloracetamid.

Von

Hildegard Wittek.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 41.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Brompikrin, Trichloracetat und Trichloracetamid mitgeteilt; für die zwei erstgenannten Substanzen wurden auch Polarisationsmessungen und für Chlorpikrin Aufnahmen mit großer Dispersion durchgeführt. Die Schwingungsspektren werden analysiert und zu 13 der möglichen 15 Schwingungsformen der Systeme $X_3C \cdot NO_2$ die beobachteten Frequenzen zugeordnet. Die Symmetrie C_{3v} der Gruppe X_3C wird durch den Substituenten NO_2 nicht gestört und die Entartung der Schwingungen nicht aufgehoben. Die in $Cl_3C \cdot NO_2$ auftretende überzählige Linie im hohen Frequenzgebiet, die zur Vermutung des Vorhandenseins einer zweiten Molekülform Anlaß gab, fehlt in $Br_3C \cdot NO_2$; vermutlich verdankt sie einer Fermi-Resonanz ihr Entstehen. Die Spektren von $Cl_3C \cdot CO \cdot NH_2$ und $[Cl_3C \cdot CO_2]^-$ sind dem Spektrum von $Cl_3C \cdot NO_2$ in der Frequenzverteilung sehr ähnlich (Bindungsausgleich der Gruppe $CO \cdot NH_2$!), jedoch bestehen beim Trichloracetat Unterschiede bezüglich der Polarisationsverhältnisse.

In den aliphatischen Nitrokörpern $H_{2n+1}C_n \cdot NO_2$ kann man bekanntlich[1]) die Frequenzen 610 (p), 1380 (p) und 1550 (dp) den Eigenschwingungen der dreiatomigen Nitrogruppe NO_2 zuordnen. Die symmetrische Valenzfrequenz 1380 ist aber von einem meist kräftigen Trabanten begleitet, dessen Existenz schon den ersten Beobachtern auffiel, und mit dessen Aufklärung sich später PENDL, REITZ und SABATHY[2]) beschäftigten, ohne allerdings zu einem endgültigen Ergebnis zu gelangen. Da eine gesättigte offene Seitenkette keiner so schnellen Schwingungen fähig ist, scheint es nur drei Möglichkeiten zur Erklärung zu geben: Entweder handelt es sich um eine CH-Frequenz oder um FERMI-Resonanz oder um eine zweite Form der Nitrogruppe.

FERMI-Resonanz wäre ohne weiteres verständlich, wenn die Deformationsschwingung der NO_2-Gruppe zu einer Frequenz um $1380/2 = 690\ cm^{-1}$ führen würde; dies ist aber nicht der Fall, vielmehr weisen die Spektren der Nitroparaffine gerade um 700 eine Frequenzlücke auf.

[1]) A. DADIEU, F. JELE und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **58** (1931) 428.
[2]) E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 508.

Am nächstliegenden ist die Deutung als CH-Frequenz, wie dies auch kürzlich wieder WELLS und WILSON[1]) vorschlugen, die auf Grund ihrer Analyse des Nitromethanspektrums zu dem Schluß kamen, es sei kein Grund zur Vermutung vorhanden, daß die Nitrogruppe eine zweite Form bilden könnte. Auf diese, übrigens sehr mit Vorbehalt geäußerte Vermutung wären PENDL, REITZ und SABATHY natürlich auch nicht gekommen, wenn dieses Doublett nur im Nitromethanspektrum auftreten würde. Die Begründung liegt vielmehr in dem immerhin auffallenden Umstand, daß das Doublett auch bei Störung der CH_3-Konfiguration, also z. B. für die Seitenketten von der Form $R \cdot H_2C$ und $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!HC$ erhalten bleibt, ja sich sogar im Chlorpikrin, das überhaupt keine CH-Bindungen enthält, wiederfindet.

Um einen Beitrag zur Klärung dieser Angelegenheit zu geben, wurde im Rahmen der im Gange befindlichen Untersuchungen an Körpern mit NO_2- und NO-Gruppen auch Brompikrin spektroskopiert, da das Resultat der einzigen bisher vorliegenden Beobachtung von MILONE[2]) offensichtlich ganz unzulänglich war. Ferner wurde zur Sicherstellung einer von MÉDARD[3]) gemeldeten Linienaufspaltung im Spektrum des Chlorpikrins (Nr. 2, 3 in Tabelle 1) diese Substanz nochmals mit großer Dispersion aufgenommen. Endlich wurden des Vergleiches wegen die strukturverwandten Moleküle Trichloracetamid $Cl_3C \cdot CO \cdot NH_2$ und Trichloracetat $[Cl_3C \cdot CO_2]^-$ bearbeitet. Erstere Substanz wurde bisher überhaupt noch nicht untersucht, letztere zwar von GHOSH und KAR[4]) und GUPTA[5]), aber mit wenig übereinstimmendem Ergebnis.

Experimentelles.

1. Chlorpikrin $Cl_3C \cdot NO_2$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. $Kp._{87}$: 50·0°. Aufnahmen mit großer Dispersion; Pl. A 73, m. F., $t = 36$; Pl. A 74, o. F., $t = 7$; im letzteren Fall wegen Verfärbung 14maliger Substanzwechsel; *Sp.* st., *Ugd.* s., $n = 39$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 denen von MILONE, MÉDARD und von PENDL, REITZ und SABATHY (P.R.S.) an der Normal- und an der Polarisationsapparatur gewonnenen gegenübergestellt. In der letzten Spalte sind unter i_π bzw. i_σ die am π- bzw. σ-Spektrum subjektiv

[1]) A. J. WELLS u. E. B. WILSON, J. chem. Physics **9** (1941) 319. [2]) M. MILONE, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 334. [3]) L. MÉDARD, J. Chim. physique **32** (1935) 136. [4]) I. C. GHOSH und B. C. KAR, J. physic. Chem. **35** (1931) 1735. [5]) J. GUPTA, Indian J. Physics **10** (1936) 117, 313.

geschätzten Intensitäten, unter I und ϱ die mit dem Photometer ermittelte Gesamtintensität $I = i_\pi + i_\sigma$ und der Depolarisationsfaktor $\varrho = i_\sigma / i_\pi$ angegeben.

Tabelle 1. Chlorpikrin $Cl_3C \cdot NO_2$.

Nr.	MILONE	MÉDARD	P.R.S.	WITTEK	P.R.S.	i_π, i_σ	I	ϱ
1	201 (2)	203 (sst)	200 (8)	202 (8 b, d) ($\pm f$, $\pm e$)	202	(5 b, 4 b)	113	0·81
2	298 (2)	288 (st)	292 (6 b)	287 (6 d) (k, f, $\pm e$)	292	(6 b, 5 b)	158	0·66
3		298 (st)		296 (8 d) (k, f, $\pm e$)				
4	—	410 (s)	—	412 (00) (e)				
5	429 (2)	439 (sst)	438 (12 b)	439 (12 b ↑) (k, i, g, f, $\pm e$)	440	(8 b, 3)	308	0·09
6	—	—	519 (00 ?)					
7	—	—	673 (1)	673 (0) (e)	668	(00, 00)	—	dp?
8	720 (1)	706 (mst)	705 (7 b)	710 (6 b, d) (k, f, e)	712	(3, 2½)	48	0·70
9	848 (1)	842 (mst)	840 (8)	844 (8) (k, i, g, f, e)	841	(5, 1)	60	0·27
10	—	—	—	865 (00) (e)				
11	—	900 (s, b)	901 (½)	910 (00) (e)	911	(00, —)	—	p?
12	—	—	1025 (00)					
13	—	—	1105 (00)					
14	—	—	—	1275 (00 ?) (e)				
15	1333 (2)	1310 (st)	1308 (6)	1306 (6 d) (k, i, f, e)	1318	(3, 1)	27	0·49
16	—	1349 (s)	1345 (3)	1345 (3) (k, e)	1343	(1, 00)	12	0·46
17	1578 (2)	1607 (m)	1604 (5 b)	1605 (5 b) (k, e)	1609	(2, 1 b)	18	0·79

Durch die Beobachtungen mit großer Dispersion wurde MÉDARDs Befund, betreffend die Doppelheit der Linie 2, 3 und das Auftreten der Linie 4, bestätigt; die von P.R.S. angegebenen Linien 6, 12, 13 wurden nicht gefunden, dafür aber zwei neue fragliche Linien Nr. 10 und 14 gemessen. Die Linie 5 zeigt deutlich Unsymmetrie: sie ist am roten Rand scharf, am blauen diffus.

2. Brompikrin $Br_3C \cdot NO_2$ (Heyl) wurde mit Hg geschüttelt und über Hg mehrmals im Vakuum destilliert, zuletzt in das RAMAN-Rohr, das dann evakuiert abgeschmolzen wurde. Kp.$_{30}$: 88°. Die Gelbstichigkeit der Substanz vertieft sich schnell bei Belichtung, weshalb nur Aufnahmen mit gefiltertem Erregerlicht durchgeführt wurden. Und zwar:

I. Mit der Normalapparatur, Pl. 3208, m. F., $t = 9\frac{1}{2}$, Kreislaufapparatur[1]); *Sp.* st., *Ugd.* s., $n = 20$.

II. Mit großer Dispersion, Pl. A 77, m. F., $t = 37$, 25-maliger Substanzwechsel; *Sp.* st., *Ugd.* s., $n = 33$.

III. Mit der Polarisationsapparatur, Pl. 568, m. F., $t = 72$, 18-maliger Substanzwechsel; *Sp.* st., *Ugd.* s., $n = 14$.

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen- und denen MILONEs gegenübergestellt. Letztere sind offenbar ganz unzureichend:

[1]) Vgl. L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123.

das Fehlen der Linien Nr. 7, 9, 11, die — man vergleiche die quantitativen Angaben für I — gleiche oder höhere Intensität aufweisen als die von MILONE erfaßten Linien Nr. 10, 12, 13, 14, ist ganz unverständlich.

Tabelle 2. Brompikrin $Br_3C \cdot NO_2$.

Nr.	MILONE	I	II	III	i_π, i_σ	I	ϱ
1	134 (2)	139 (10) ($\pm e, \pm c$)	138 (10) ($f, \pm e$)	137	(8, 7)	80	0·76
2	192 (2)	189 (6) ($\pm e, \pm c$)	190 (5) ($\pm e$)	190	(6, 5)	46	0·77
3		211 (8) ($\pm e, \pm c$)	214 (7) ($\pm e$)	211	(7, 4)	58	0·50
4	268 (2)	—	272 (00) (e)				
5		301 (15) ($\pm e, \pm c, +b, +a$)	302 (14) ($f, \pm e$)	305	(12, 0)	164	0·03
6	—	—	324 (00) (e)				
7	—	389 (10) (e, c)	394 (4) (e)	384	(6, 4)	33	0·91
8	—	516 (00) (e, c)					
9	—	610 (6) (e, c)	613 (3 b, d) (e)	613	(6, 5)	22	0·82
10	660 (1)	663 (7) (e, c)	669 (5 d) (e)	672	(7, 6)	34	0·75
11	—	795 (7 b) (f, e, c)	799 (3 b $\downarrow$) (e)	801	(7, 6)	29	0·73
12	832 (1)	836 (8) (e, c)	844 (5) (e)	840	(8, 1)	27	0·28
13	1324 (2)	1303 (8) (e)	1304 (7) (e)	1311	(10, 6)	32	0·32
14	1569 (2)	1587 (7) (e)	1590 (5 b, d) (e)	1595	(9, 8)	24	0·74

3. Trichloracetamid $Cl_3C \cdot CO \cdot NH_2$ (vorm. Fränkel-Landau) wurde zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert und getrocknet. Fp. 142° [Lit. Fp. 141°]. Aufnahmen am Kristallpulver in den Festkörperapparaturen F_1, Pl. 518, $t=50$ bzw. Pl. 525, $t=70$ (bei verengertem Vorzerlegungsspalt) und F_2, Pl. 248, $t=33$ bzw. Pl. 249, $t=48$; in letzterem Falle war das Streuspektrum schwach, der *Ugd* m. bis st.; $n=17$. Ergebnis:

$\Delta\nu = 436$ (7) (k, i, e); 657 ($^1/_2$) (k, e); 833 (2 b) (k, e); 933 ($^1/_2$) (e); 1114 (4) (k, e); 1393 (3) (k, e); 1607 (0?) (e); 1691 (1) (e); 3170 (2 b) (k); 3242 (1 d) (k); 3357 (2 b) (k).

4. Kalium-Trichloracetat $[Cl_3C \cdot CO_2]^- K^+$. Ein Teil der hier mitgeteilten Beobachtungen stammt schon aus dem Jahre 1938; er wurde durch Neuaufnahmen in der Normal- und Polarisationsapparatur und mit großer Dispersion ergänzt. Es liegen somit folgende Beobachtungen vor:

I. Am Kristallpulver in der Festkörperapparatur F_1: Pl. 366, $t=59$; Pl. 368, $t=102$; *Sp.* s., *Ugd.* m., $n=9$.

II. An einer alkoholischen und an verschiedenen wässerigen nahezu gesättigten Lösungen mit $p_H \sim 6·5$ und $p_H \sim 9$, die teils mit Aktivkohle, teils mit Silikagel in der Kälte geschüttelt und durch Glas- oder Blaubandfilter (Ultrafilter werden angegriffen und undurchlässig) filtriert wurden. Die alkoholische Lösung gibt das gleiche

Anionenspektrum wie die wässerige Lösung. Die Streuspektren hatten mittleren bis starken Untergrund. Aufnahmen: Pl. 2740, m. F., $t=13$; Pl. 2743 (alkohol. Lösung), m. F., $t=14$; Pl. 2748, m. F., $t=24$; Pl. 2749, o. F., $t=9$; alle vier Aufnahmen mit verengertem Spalt (0·04). Hinzu kommen Aufnahmen mit normaler Spaltweite (0·06): Pl. 3233, 3234, 3235, 3236, m. F., $t=14$; bei denen der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) und der Vorbehandlung auf den *Ugd.* untersucht wurde. Sie ergaben keine diesbezüglichen Anhaltspunkte. Alle so erhaltenen Spektren wurden zusammengezogen. $n=27$.

III. Aufnahmen mit großer Dispersion: Pl. A 99, m. F., $t=48$, $n=15$.

IV. Aufnahmen in der Polarisationsapparatur: Pl. 384, $t=64$; 575, $t=48$; 576, $t=60$.

Die in den einzelnen Apparaturen ermittelten Frequenzen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die auch die Messungen von GUPTA enthält; die Angaben von GHOSH und KAR: 264 (2), 286 (2), 414 (4),

Tabelle 3. K-Trichloracetat $[Cl_3C \cdot CO_2]^-$.

Nr.	I	II	III	IV	(i_π, i_σ)	I	ϱ	GUPTA
1	↑	197 (5 sb) (± *e*, *c*)	200 (2 sb)	199	(2 b, 2 b)	29	0·78	179 (2 b)
2	verdeckt	280 (7) (*k*, ± *e*)	282 (5 b)	284	(4, 3 1/2)	41	0·84	280 (3)
3	↓	301 (1/2) (*e*)	302 (1/2)	309	(00?, —)			
4	433 (5) (*e*)	430 (12) (*k*, *i*, *f*, ± *e*, *c*)	430 (10 b)	432	(10, 2)	101	0·13	434 (6) (0·08)
5	—	592 (00?) (*e*, *c*)	—	586	(00?, —)			
6	694 (2) (*e*)	682 (2 b) (*e*, *c*)	685 (1 b)	692	(2 d, 1 d)	12	0·68	677 (1)
7	742 (2) (*e*)	741 (2 b) (*k*, *e*)	749 (1 b)	745	(2 d, 1/2 d)	10	0·33	
8	825 (3 b) (*e*)	836 (4 b) (*e*, *c*)	848 (2 b)	843	(4 b, 3 b)	20	0·80	838 (2) (> 0·7)
9	937 (1) (*e*)	929 (1) (*e*)	938 (1)	930	(3/4, 1/2)	9	0·76	946 (1 b)
10	—	1020 (0 b?) (*e*)						
11	1339 (1/2) (*e*)	1335 (4 b) (*k*, *e*)	1334 (3 b)	1339	(4, 1/2)	18	0·42	1329 (3) (0·24)
12	1386 (0) (*e*)	1380 (1/2) (*e*)	1367 (00)					
13	1644 (1/2) (*e*)	1675 (1/2) (*e*)	1689 (1/2)	1670	(0, 00?)	10	*dp*	1667 (1) (> 0·7)

Tabelle 4. K-Trichloracetat, Polarisationsmessungen.

		Mittelwerte		Einzelwerte					
				Pl. 384, $t=64$		Pl. 575, $t=48$		Pl. 576, $t=60$	
Nr.	$\Delta\nu$	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	199 (4 b)	(0·78)	(29)	(0·83)	(34)	(0·88)	(30)	(0·63)	(25)
2	284 (7 1/2)	(0·84)	(41)	(0·88)	(49)	(0·84)	(36)	(0·81)	(38)
4	*432 (12)	0·13	101*	0·13	101*	0·11	101*	0·15	101*
6	692 (3 d)	0·68	12	0·69	14	0·62	10	0·75	11
7	745 (2 1/2)	0·33	10	0·33	14	*p*	8	*p*	9
8	843 (7 b)	0·80	20	0·84	20	0·70	19	0·86	20
9	930 (1)	0·76	9	0·86	10	—	—	0·64	8
11	1339 (4 1/2)	0·42	18	0·48	18	0·35	19	0·45	18
13	1670 (1/2)	*dp*	10	*dp*	10				

430 (4), 653 (2), 755 (1), 836 (1), 1449 (1) für eine *Na*-Salzlösung passen gar nicht zur Tabelle 3. In Tabelle 4 sind die Einzelwerte der drei Polarisationsaufnahmen für ϱ und I (letztere zwecks Mittelung angeglichen an der Stelle $\Delta\nu = 432$) und die daraus gebildeten Mittel eingetragen.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Molekülstruktur der Halogenpikrine. Die antisymmetrische $\omega(NO_2)$-Valenzfrequenz Nr. 17 in Tabelle 1 und Nr. 14 in Tabelle 2 ist wohl als depolarisiert anzusehen. Daraus folgt, daß eine Symmetrieebene vorhanden ist, die den $\measuredangle$ *ONO* halbiert und die Atome $N \cdot C \cdot Cl$ enthält; die restlichen zwei *O*- und zwei *Cl*-Atome besetzen „allgemeine Punkte". Das 7-atomige System hat 15 Schwingungsformen, die sich in folgender Art einerseits auf die CCl_3- und die CNO_2-Gruppe, andererseits auf die beiden in der Symmetriegruppe C_s zu unterscheidenden Klassen verteilen:

	σ	Auswahl	CCl_3	CNO_2	Σ
A'	*s*	*p, a*	4	5	9
A''	*as*	*dp, a*	2	4	6

Dabei können die Atome der CNO_2-Gruppe entweder in ein und derselben Ebene liegen, so daß die Gruppe für sich allein genommen die Symmetrie C_{2v} besäße, oder es kann die Ebene der NO_2-Gruppe an die *CN*-Bindung gewinkelt angesetzt sein.

2. Die tiefen Frequenzen unter 500 cm^{-1}. Ein System $X_3C \cdot Y$ mit einheitlichem Substituenten Y vollführt drei zweifach (II) entartete und drei einfache (I) Schwingungen, von denen für $X = Cl$ oder *Br* und für Y schwerer als F zwei zweifache und zwei einfache zu Frequenzen im Gebiet unter 550 cm^{-1} gehören. Es ist zunächst von Interesse und für die weitere Analyse zweckmäßig festzustellen, wie sich in dieser Hinsicht ein System $X_3C \cdot Y$ mit dem nicht einheitlichen Substituenten $Y = NO_2$ verhält. Zu diesem Zweck wird in Abb. 1 der spektrale Übergang $X_3C \cdot NO_2 \rightarrow X_3C \cdot Br \rightarrow X_3C$-Radikal durchgeführt, wobei für X_3C die um die *CH*-Frequenzen verminderten Spektren von Chloroform bzw. Bromoform X_3CH verwendet werden. Bezüglich der Analyse des $Cl_3C \cdot Br$-Spektrums sei dabei auf Wagner und Kohlrausch[1]) verwiesen.

[1]) J. Wagner und K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 93, Abb. 3.

Betrachtet man in Abb. 1 das tiefe Frequenzgebiet unter 500 cm^{-1}, so erkennt man sofort, daß sich hier in bezug auf Entartung die Systeme mit einheitlichem und nicht einheitlichem Substituenten Y gleichartig verhalten; wobei zu berücksichtigen ist, daß dem Vergleichsmolekül $Br_3C \cdot Br$ die höhere Symmetrie T_d zukommt. Der Frequenzübergang vom leichteren zum schwereren Substituenten Y läßt sich widerspruchsfrei so herstellen, wie wenn die NO_2-Gruppe nicht komplex wäre und die Gesamtsymmetrie des Moleküles nicht

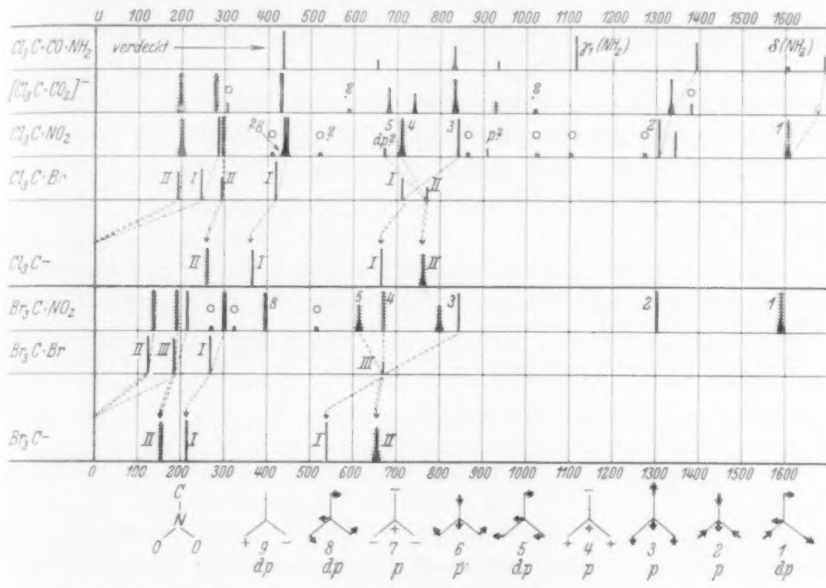


Abb. 1. Zur Analyse der Spektren von $Cl_3C \cdot NO_2$ und $Br_3C \cdot NO_2$.

von C_{3v} auf C_s erniedrigt hätte. Dabei muß angenommen werden, daß von den beiden Linien 287 und 296 (Nr. 2, 3 in Tabelle 1), für die im Polarisationsapparat die Auflösung nicht erzielt und nur der gemeinsame ϱ-Wert 0·66 gemessen werden konnte, die tiefere p, die höhere dp ist. Daß dies statthaft ist, sieht man aus dem Vergleich mit $Br_3C \cdot NO_2$: Wären dort die analogen Linien 190 und 214 (Nr. 2, 3 in Tabelle 2) nicht zu trennen gewesen, so wäre, wie man aus dem Verhältnis der Intensitätssummen beider Linien im σ- und π-Spektrum entnimmt, der ϱ-Wert 0·61 bestimmt worden.

3. Die CNO_2-Gruppe. Im Hinblick auf den Unterschied in den rücktreibenden Kräften und mitschwingenden Massen, der bei der

Cl_3C-Gruppe einerseits, der CNO_2-Gruppe andererseits besteht, kann man mit hinreichender Näherung nun so vorgehen, als ob das eben besprochene Frequenzgebiet den Schwingungen der ersteren, das übrige Gebiet den Schwingungen der letzteren bzw. den Schwingungen beider Gruppen gegeneinander zugehörte. Diese Schwingungsformen sind schematisch am unteren Rand der Abb. 1 angedeutet, wobei die Symmetrieebene des ganzen Moleküles senkrecht zur Papierebene zu denken ist. Von diesen Formen entsprechen 1, 2, 3, 6, 7, 8 jenen einer freien Gruppe CNO_2, wobei im besonderen 1,2, 6 den Eigenschwingungen der NO_2-Gruppe zukämen, soweit man diese von den anderen zu trennen berechtigt ist. Bei 4 und 5 schwingt die NO_2-Gruppe als Ganzes gegen die CCl_3-Gruppe; dies entspricht bei einem leichten einheitlichen Substituenten (z. B. in $X_3C \cdot Y$ mit $Y = F$) der aufgespaltenen Deformationsschwingung der CY-Bindung, während Form 3 zur entsprechenden einfachen Valenzschwingung derselben gehört.

Es ist nun leicht, zunächst den Formen 1, 2, 3, die Frequenzen in den Spektren $X_3C \cdot NO_2$ durch Eintragung der Ziffern zuzuordnen; dabei fügt sich die „CN-Frequenz" 3 wieder gut in den spektralen Übergang. Da die Biegungsschwingung einer einfachen $C-Y$-Bindung ganz anders aussieht, als die der komplexen $C-N{<}^{O}_{O}$-Gruppe, wird man Gleiches von den Deformationsfrequenzen 4 und 5 nicht erwarten dürfen. Die in der Abbildung getroffene Zuordnung ist wohl die einzig mögliche, da alle zu 6 bis 9 gehörigen Frequenzen bei tieferen Werten gesucht werden müssen. Die geringe Polarisation, die für Linie 4 gefunden wurde (Nr. 8, $\varrho = 0{\cdot}70$ in Tabelle 1, Nr. 10, $\varrho = 0{\cdot}75$ in Tabelle 2), spricht dafür, daß die CNO_2-Gruppe ebene Struktur hat; denn dann kommt ihr wegen der wechselseitigen geringen Symmetriebeeinflussung mit dem Rest CCl_3 nahezu die Symmetrie C_{2v} zu, in der 4 und auch Form 7 depolarisiert auftreten sollten.

Größere Unsicherheit herrscht bei der Zuordnung der restlichen Frequenzen. Zunächst scheint die Frequenz 390 in Brompikrin (Nr. 7 in Tabelle 2) kein Gegenstück im Chlorpikrin zu haben; beurteilt nach den X-abhängigen Frequenzen 4 und 5 müßte sie bei etwa $390 + 50 = 440$ zu suchen sein und somit mit der überstarken Linie 440 des Chlorpikrins zusammenfallen. In der Tat zeigt diese Linie — zum Unterschied von der Linie 300 im Brompikrin — eine diffuse Verbreiterung nach Rot und hat auch einen höheren ϱ-Wert (0·09 statt

0·03), so daß die Überlagerung durch eine depolarisierte Linie gut vorstellbar ist. Wegen der hohen Depolarisation kommt nur Form 8 in Frage, da 9 vermutlich — wenn überhaupt aktiv — viel tiefer (behinderte Drehbarkeit) liegt.

4. Es verbleiben als **nicht zugeordnet** einerseits die Formen 6 und 7, andererseits eine Anzahl beobachteter, meist schwacher oder sehr schwacher Linien. Was letztere anbelangt, so lassen sie sich mehr oder weniger zwanglos als Ober- oder Kombinationstöne deuten: In Tabelle 1 (Chlorpikrin) Linie 4 als $411 \sim 2 \cdot 202 = 404$; Linie 10 als $865 \sim 2 \cdot 439 = 878$; Linie 12 als $1025 \sim 1308 - 292 = 1016$; Linie $1105 \sim 1308 - 202 = 1106$; Linie $1275 \sim 844 + 439 = 1283$ und Linie 11 als $910 \sim 710 + 202 = 912$. In Tabelle 2 (Brompikrin) Linie 4 als $270 \sim 2 \cdot 138 = 276$; Linie 6 als $324 \sim 138 + 190 = 328$; Linie 8 als $516 \sim 212 + 302 = 514$ und Linie 11 als $799 \sim 138 + 670 = 808$. In Tabelle 3 (Trichloracetat) Linie 5 als $589 \sim 2 \cdot 282 = 564$ (??), Linie 10 als $1020 \sim 198 + 836 = 1034$.

Das Zuordnungsergebnis ist somit:

	X_3C, II	X_3C, I	X_3C, II	X_3C, I	8
$Cl_3C \cdot NO_2$:	202 (8b, 0·81);	287 (6, p);	296 (8, dp);	439 (12, $<$ 0·09);	438 (?, dp)
$Br_3C \cdot NO_2$:	138 (10, 0·76);	214 (7, 0·50);	190 (5, 0·77);	302 (14, 0·03);	390 (4, 0·91).

	5	4	$3: \omega(C \cdot N)$	$2: \omega(NO_2)$	$1: \omega(NO_2)$
$Cl_3C \cdot NO_2$:	671 ($^1/_2$, dp?);	712 (6b; 0·70);	843 (8, 0·27);	1310 (6, 0·49);	1607 (5b, 0·79)
$Br_3C \cdot NO_2$:	612 (3b, 0·82);	668 (3b, 0·75);	840 (5, 0·28);	1306 (7, 0·32);	1591 (5b, 0·74).

Nicht gefunden wurden die symmetrischen Schwingungen 7: $\Gamma(NO_2)$ und 6: $\Delta(NO_2)$; nicht zugeordnet wurden in $Cl_3C \cdot NO_2$ die Frequenzen 519 (00?) und 1345 (3); fraglich ist es, ob man die verhältnismäßig kräftigen Linien 907 ($^1/_2$ p?) in Chlor- und 798 (3b, 0·73) in Brompikrin als Obertöne deuten darf, obwohl nicht recht ersichtlich ist, zu welchen Grundschwingungen man sie zuordnen sollte.

5. In Brompikrin ist die NO_2-Valenzschwingung 1306 von **keinem** Trabanten begleitet. Hier fehlt also jedenfalls jeder Grund, eine zweite Form der NO_2-Gruppe zu vermuten. In Nitromethan $H_3C \cdot NO_2$ kann man den Trabanten als $\delta(CH)$-Frequenz deuten. In Chlorpikrin könnte man als vorläufigen, wenn auch nicht ganz überzeugenden Ausweg die Erklärung heranziehen, daß der Trabant 1345 (3, p) der durch Fermiresonanz verstärkte Oberton von ω_5 ist, der die Frequenz $2 \cdot 671 = 1342$ haben und durch die Resonanz noch etwas erhöht werden sollte. Wie und ob sich in anderen einfacheren Nitroderivaten eine

Erklärung für den Trabanten findet, soll demnächst an Hand von verbessertem Beobachtungsmaterial erörtert werden.

6. Trichloracetamid: Sieht man in Übereinstimmung mit den Erfahrungen[1]) an anderen Körpern mit Amidgruppe die Linien 1114 (4) bzw. 1607 (0?) als zur γ_1- bzw. δ_1-Schwingung der NH_2-Gruppe gehörig an, dann ist das unvollständige Spektrum des Trichloracetamids von gleichem Typus wie das des Chlorpikrins. Da die Frequenz 1393 (3) zur Kette gehören muß, für eine CN-Schwingung aber viel zu hoch ist, hat sich im System offenbar ein Bindungsausgleich zwischen den Grenzstrukturen $C\langle{O \atop NH_2}$ und $C\langle{O^- \atop NH_2}$ ausgebildet, der die spektrale Ähnlichkeit mit einer CO_2- oder NO_2-Gruppe hervorruft und außerdem bewirkt, daß der „teilweise" vierbindige Stickstoff eine erniedrigte NH-Valenzfrequenz um 3200 aufweist; deren Aufspaltung in die beobachteten Frequenzen 3170 (2b) und 3242 (1d) kann auf FERMI-Resonanz mit der Oktav von $\delta_1(NH_2)$, d. i. $2 \cdot 1607 = 3214$, geschoben werden.

7. Das Spektrum des Trichloracetations. Die Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Chlorpikrin scheint im ersten Augenblick noch stärker ausgesprochen zu sein; der Trabant 1383 neben der symmetrischen CO_2-Valenzfrequenz könnte wieder der Oktav von ω_5, d. i. $2 \cdot 685 = 1370$, sein Auftreten verdanken. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch, der die Ähnlichkeit wieder ganz verwischt: Die im $Cl_3C \cdot NO_2$-Spektrum mit 5, 4, 3 bezifferten Frequenzen (vgl. Abb. 1) sind dort der Reihe nach *dp*, *p*, *p*, während sie im $Cl_3C \cdot CO_2$-Spektrum *p*, *p*, *dp* sind. Eine Erklärung für diese Verschiedenheit des Polarisationszustandes bei sonst so ähnlicher und die gleiche Zuordnung herausfordernder Frequenzverteilung kann derzeit nicht gegeben werden.

Ich habe Herrn Dozent Dr. habil. L. KAHOVEC für viele Hilfe beim präparativen Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

[1]) Vgl. zuletzt: L. KAHOVEC u. J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 156.

Graz, 228. Mitteilung aus dem Physikal. Institut der Techn. Hochschule.

Über das Schwefelmonoxyd.

9. Mitteilung: Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Schwefelmonoxyds.

Von

Peter W. Schenk.

(Eingegangen am 27. 10. 41.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

Es wird dargelegt, daß zwischen der Deutung des in Schwefelmonoxyd in Absorption auftretenden Bandenspektrums als das eines metastabilen S_2 und den chemischen Befunden ein Widerspruch besteht. Versuche, diesen Widerspruch zu klären, werden beschrieben und diskutiert. Es wird gezeigt, daß das chemische Verhalten des Schwefelmonoxyds keinerlei Anhaltspunkte für die Annahme eines metastabilen S_2 bietet.

In den vorangegangenen Mitteilungen[1]) konnte gezeigt werden, daß bei gewissen Umsetzungen wie z. B. der Reaktion zwischen Schwefeldampf und Schwefeldioxyd in der Glimmentladung, der Verbrennung von Schwefel unter vermindertem Druck, der Einwirkung gewisser Metalle auf die Thionylhalogenide und andere ein neuartiges gasförmiges Oxyd des Schwefels gebildet wird. Die quantitative Analyse und Synthese dieses Oxyds ergab ein stöchiometrisches Verhältnis von Schwefel zu Sauerstoff wie 1:1, und die Umsetzung des Stoffes mit Chlor oder Brom führt zu den entsprechenden Thionylhalogeniden. Mit Alkali bildet das neue Oxyd einerseits Thiosulfat, andererseits tritt Disproportionierung zu Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff ein. Dieses Verhalten läßt das Oxyd als Schwefelmonoxyd erkennen. Es wurde weiterhin gezeigt, daß dieses Schwefelmonoxyd in der Gasphase in der Hauptmenge wenigstens nicht direkt in Schwefel und Schwefeldioxyd, sondern auf dem Umwege über Polymere zu schwefelreicheren Polyoxyden nicht stöchiometrischer Zusammensetzung, die eine beträchtliche Stabilität besitzen, zerfällt. Der gleiche Zerfall wird an dem in flüssiger Luft mit orangeroter Farbe kondensierten sowie dem in gewissen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff gelösten Oxyd beobachtet. Gasdichtebestim-

[1]) Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 150; **214** (1933) 33; **215** (1933) 113; **220** (1934) 268; **222** (1935) 177; **229** (1936) 305; **233** (1937) 385; **248** (1941) 297.

mungen ergaben Molekulargewichte von etwa 70. In Absorption zeigt das gasförmige Oxyd ein zwischen 2488 und 3396 Å liegendes charakteristisches Bandenspektrum, das den Nachweis dieser Verbindung bis zu Drucken unterhalb 10^{-2} mm mit großer Sicherheit gestattet. Die ursprünglich von CORDES[1]) und mir gegebene Deutung, daß es sich bei dem Träger dieses Spektrums um das Molekül SO handelt, ist neuerdings von CORDES[2]) auf Grund einer Bandenanalyse verworfen worden. Er ist der Ansicht, daß der Träger dieses Spektrums ein metastabiles S_2-Molekül sei. Zu dieser Deutung wurden gewisse Bedenken geäußert[3]), die in dem Verhalten des Gases begründet waren. Das chemische Verhalten dieses Schwefeloxyds bietet nämlich, wie neuerlich gezeigt wurde[4]), nicht den geringsten Anhalt für eine derartige Auffassung. Es erscheint deshalb notwendig, sich erneut mit der Deutung des Spektrums auseinanderzusetzen, um zu sehen, ob sie in irgendeiner Weise mit den chemischen Befunden in Einklang zu bringen ist.

Wenn die Deutung von CORDES zutreffend ist, so würde das bedeuten, daß neben den in der vorangegangenen Mitteilung geschilderten Umwandlungsprodukten des SO das metastabile S_2-Molekül als weiteres hinzukäme. Dies wäre auf zwei Arten zu verstehen. Entweder könnte zwischen dem S_2-Gas, SO_2 und SO bzw. seinen Polymeren ein Gleichgewicht etwa der Form $4\,SO = S_2 + 2\,SO_2$ eingestellt sein, oder das SO bzw. eines seiner Polymeren müßte bei seinem Zerfall über die Stufe des metastabilen S_2-Gases zu Schwefel zerfallen. Nimmt man die Deutung von CORDES als unrichtig an, so wäre zu erwägen, welches andere Produkt für das Absorptionsspektrum als Träger in Frage kommen könnte. Es sollen im folgenden einige Versuche beschrieben werden, die mit dem Ziele angestellt wurden, eine Entscheidung in irgendeinem Sinne zu erzielen. Es soll vorausgeschickt werden, daß es sich bei der vorliegenden Untersuchung nicht um eine Kritik der CORDESschen Bandenanalyse als solcher handelt, die in eindeutiger Form nur vom spektroskopischen Standpunkt erfolgen könnte. Es wird lediglich gezeigt werden, daß die CORDESsche Deutung vom Standpunkt des Verhaltens des neuen Oxyds aus betrachtet recht schwer zu verstehen ist.

---

[1]) H. CORDES und P. W. SCHENK, Z. Elektrochem. **39** (1933) 594. [2]) H. CORDES, Z. Physik **105** (1937) 251. [3]) P. W. SCHENK, Z. Physik **106** (1937) 271. [4]) P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 297.

Experimenteller Teil.

Wenn das S_2-Gas ein Umwandlungsprodukt des SO etwa nach der Bruttogleichung $4\,SO = S_{2\,\text{metast.}} + 2\,SO_2$ ist, so könnte man hoffen, daß es gelingen müßte, ehe sich genügend S_2 nach dieser Reaktion gebildet hat, entweder gar kein Spektrum oder eventuell auch das „wahre" SO-Spektrum zu finden. Zwei Versuche dienten diesem Ziele. Einmal wurde unmittelbar hinter einer Entladung in Schwefeldampf und Schwefeldioxyd das Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Abb. 1 zeigt das Schema der Apparatur. *A* ist das übliche Entladungsrohr, *B* das Absorptionsrohr. Das Gas strömte in der Mitte ein, um ein Beschlagen der Fenster mit Schwefeldampf zu verhindern. In Wirklichkeit standen Absorptionsrohr und Entladungsrohr senkrecht zueinander. An den Enden des Absorptionsrohres wurde über eine Falle abgepumpt. Als Lichtquelle *C* diente eine Wasserstofflampe. *D* stellt den Spektrographenspalt dar. Es wurden verschiedene Reihen von Aufnahmen gemacht, die sich dadurch unterschieden, daß die Verbindung *F* zwischen Entladungs- und Absorptionsrohr verschieden lang gemacht war. Sie zeigten alle die wiederholt beschriebenen Banden und man fand keinen Unterschied im Spektrum, ob das Verbindungsrohr *F* zwischen *A* und *B* kurz oder lang war. War es sehr kurz, so trat lediglich noch ein neues Bandensystem auf, das als das des normalen zweiatomigen Schwefels identifiziert wurde.

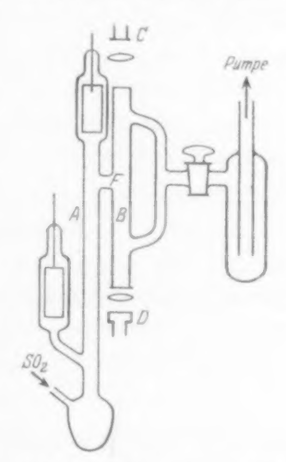


Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme des Absorptionsspektrums unmittelbar hinter einer Entladung in Schwefeldampf und Schwefeldioxyd.

Der zweite Versuch ging von dem Gedanken aus, das SO bei möglichst tiefer Temperatur zu erzeugen und ebenfalls so rasch als möglich zu spektroskopieren. Es wurde deshalb in beistehend gezeichneter Apparatur (Abb. 2) aus festem Schwefel und atomarem Sauerstoff hergestellt. *A* ist ein Absorptionsrohr aus Quarz, das sich in einem Kühlgefäß befindet. In dem Schenkel, in den aus einem Entladungsrohr *B* Sauerstoffatome einströmen können, befindet sich etwas Schwefel bei *S* angeschmolzen. Sobald man O-Atome im Vakuum einströmen läßt, tritt bei *S* an der Stelle, wo der Schwefel sitzt, eine

fahle Luminescenz auf, und in der Falle *G* bildet sich das früher beschriebene charakteristische orangerote Kondensat. Das Spektrum zeigt die bekannten Banden. Kühlt man nun *A* unter Zimmertemperatur, so werden die Banden schwächer, ebenso die Luminescenz und das orangerote Kondensat. Schließlich hört die Reaktion bei Temperaturen, die noch oberhalb der des CO_2-Schnees liegen, völlig auf. Irgendwelche Andeutungen für eine Veränderung des Spektrums wurden nicht beobachtet.

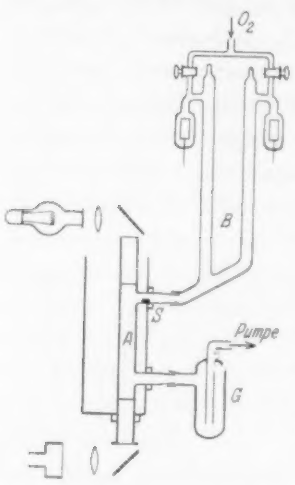


Abb. 2. Apparatur zur Aufnahme des Absorptionsspektrums des Schwefelmonoxyds bei niedriger Temperatur.

Schließlich versuchte ich auf chemischem Wege eine Trennung der das Spektrum erzeugenden Substanz von ihrer Muttersubstanz zu erzielen. Ich brachte zu diesem Zweck in ein mit einem *SO*-Erzeuger verbundenes Absorptionsrohr Quecksilber, weil ich hoffte, daß dies mit dem S_2 vielleicht rascher reagieren würde. Das Absorptionsrohr konnte auch geheizt werden. In anderen Versuchen wurde Kupfer oder Natrium verwendet. Auch Versuche derart, daß das Gas erst über die Metalle auch bei erhöhter Temperatur geleitet und hernach erst spektroskopiert wurde, wurden angestellt, ohne daß irgendeine Veränderung des Spektrums beobachtet wurde, die darauf hätte schließen lassen, daß die das Spektrum verursachende Substanz mit der die chemischen Eigenschaften bestimmenden nicht identisch wäre. Das Spektrum verschwand stets dann, wenn auch das orangerote Kondensat verschwand und sich in der Falle nur SO_2 fand. Auch verschiedene weitere Versuche mit dem gleichen Ziele zeigten nicht den geringsten Anhaltspunkt für eine solche Annahme und es kann deshalb auf ihre Wiedergabe verzichtet werden. Nur ein Versuch soll noch beschrieben werden, in dem das *SO* in Emission aufgenommen wurde. Man ging dabei so vor, daß

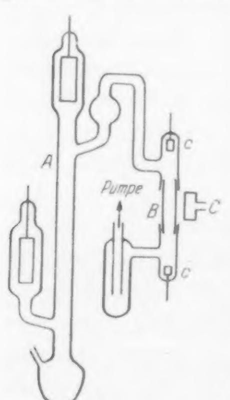


Abb. 3. Apparatur zur Aufnahme von *SO* in Emission.

die aus einer Entladung in Schwefel und Schwefeldioxyd abgesaugten Gase durch eine schwache Hilfsentladung von nur wenigen Milliampere zum Leuchten angeregt wurden und das emittierte Licht spektroskopiert wurde. Die Apparatur ist in Abb. 3 gezeigt. *A* ist das Entladungsrohr zur *SO*-Erzeugung. *B* ist ein Quarzrohr mit eingebauten *Al*-Elektroden *c*, *C* der Spektrographenspalt. Wurde zunächst SO_2 einströmen gelassen und die Hilfsentladung zwischen *C* in Gang gebracht, so zeigte die Aufnahme die von HENRY und WOLFF[1]) dem *SO* zugeordneten Banden. Wurde nun die Entladung in *A* in Betrieb gesetzt, ohne etwas sonst an der Strömungsgeschwindigkeit zu ändern, und unter gleichen Bedingungen eine zweite Aufnahme des Luminescenzlichtes in *B* gemacht, so zeigte diese Aufnahme die HENRY-WOLFFschen *SO*-Banden mit unverkennbar höherer Intensität, was also anzeigt, daß die Konzentration des Trägers, also des *SO* erheblich zugenommen hat.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Es mag gleich vorweggenommen sein, daß keiner der geschilderten Versuche die Unrichtigkeit der CORDESschen Deutung des Spektrums zwingend beweisen könnte. Es kann aber nicht geleugnet werden, daß diese Versuche gegen die CORDESsche Deutung sprechen.

Die Versuche, das Gas unmittelbar nach seiner Bildung zu spektroskopieren, zeigen folgendes: Die Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich bei den zur Verwendung kommenden Drucken auf einige Meter je Sekunde schätzen. Man kann also schätzen, daß die Aufnahme des Spektrums im Mittel etwa 0·1 Sekunde nach der Bildung des Gases erfolgt. Diese Zeit ist so gering, daß nicht einmal die normalen S_2-Molekeln Zeit genug zur Polymerisation zu S_8 finden, weshalb die normalen S_2-Banden erkennbar werden. Eine Veränderung des anderen Spektrums tritt nicht ein, gleichgültig, ob die Verbindung zwischen Absorptionsrohr und *SO*-Erzeuger kurz oder lang ist. Wenn also der Träger der Banden das metastabile S_2 nach CORDES wäre, so müßte der Zerfall des *SO* nach

$$4\,SO = S_2^{(m)} + 2\,SO_2$$

ein außerordentlich rascher sein. Nun findet man aber auch nach Stunden noch, daß das Gas *SO* enthält, das man auf Grund seiner Reaktionen, wie in der vorangegangenen Mitteilung[2]) gezeigt wurde,

[1]) V. HENRY und F. WOLFF, J. Physique Radium **10** (1929) 81.

[2]) P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 297.

erkennen kann. Zudem könnte die einzige Reaktion, die das metastabile S_2-Molekül noch eingehen könnte, nur die Polymerisation zu S_8 sein, d. h. das Zerfallsprodukt des SO sollte Schwefel sein. Das ist aber nicht der Fall, wie ebenfalls kürzlich gezeigt wurde, sondern sowohl in der Gasphase, wie in Lösung und im kondensierten Zustand tritt als Zerfallsprodukt ein recht stabiles Polyschwefeloxyd auf. Damit aber wird die Annahme, daß das metastabile S_2 ein kinetisches Zwischenprodukt beim Zerfall des Schwefelmonoxyds ist, sehr unwahrscheinlich.

Die zweite Möglichkeit, an die zu denken wäre, ist die, daß zwischen SO einerseits und dem metastabilen S_2 ein Gleichgewicht etwa der Form

$$4\,SO = S_2^{(m)} + 2\,SO_2$$

eingestellt wäre. Herr H. ZEISE war so freundlich, dieses Gleichgewicht aus den von CORDES gegebenen Daten zu berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in der folgenden Mitteilung wiedergegeben. Es zeigt, daß auch die Annahme eines solchen Gleichgewichtes nicht geeignet ist, die Schwierigkeiten zu beheben, da das Gleichgewicht völlig auf der Seite von S_2 (m) liegen würde. Da aber beträchtliche Mengen SO auf Grund seiner Reaktionen gefunden werden, scheidet auch diese Möglichkeit aus. Einen Ausweg könnte vielleicht die Annahme bieten, daß das Gleichgewicht die Form

$$2\,S_2O_2 = S_2^{(m)} + 2\,SO_2$$

hätte. Über dieses Gleichgewicht lassen sich keine Aussagen machen, da über die energetischen Verhältnisse eines S_2O_2-Moleküls nichts bekannt ist. Macht man diese Annahme, so wäre allerdings eine Reihe recht spezieller Voraussetzungen nötig. So müßte S_2O_2 gegenüber SO natürlich erheblich exotherm sein. Zudem müßte, um die Molgewichte des Gases, die um 70 liegend gefunden werden[1]), verstehen zu können, das Gleichgewicht etwa in obigem stöchiometrischen Verhältnis eingestellt sein. Beim Kondensieren müßte es weiterhin in der Weise einfrieren, daß eine Polymerisation zwischen $S_2^{(m)}$ und S_2O_2 zu den Polyschwefeloxyden einträte. Dasselbe müßte eintreten beim Lösen des Gases in den beschriebenen Lösungsmitteln[1]). Mit so speziellen Voraussetzungen aber verliert auch die Annahme eines solchen Gleichgewichtes an Wahrscheinlichkeit.

---

[1]) P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 297.

Damit aber erweist es sich, daß die Gegensätze, die sich zwischen der Deutung des Bandenspektrums und den chemischen Befunden ergeben, kaum noch zu überbrücken sind. Dies hat verschiedene Autoren veranlaßt, als Träger des Spektrums andere Moleküle in Betracht zu ziehen. So ist von BASRUR SANVIJA RAO [1]) ein Molekül S_2O in Vorschlag gebracht worden. Vom chemischen Standpunkt ließe sich hiergegen nichts einwenden, da sein Auftreten in der Gasphase durchaus im Rahmen des möglichen liegen. V. JAKOWLEWA und B. KONDRATJEW [2]) diskutieren auf Grund photochemischer Untersuchungen und energetischer Betrachtungen S_2O_2 als Träger. Da sie in ihrer Mitteilung auf noch unveröffentlichte Versuche verweisen, mag der Hinweis auf diese Untersuchung hier genügen.

Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ danke ich für sein Interesse an der vorliegenden Untersuchung.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit dankenswerterweise durch Geldmittel und Apparate.

[1]) B. S. RAO, Proc. Ind. Acad. Sci. **10**, 491. [2]) V. JAKOWLEWA und B. KONDRATJEW, Acta Physicochimica URSS. **13** (1940) 241.

Königsberg i. Pr., Chemisches Institut der Universität.

Das Gasgleichgewicht $2\,SO \rightleftarrows {}^1/_2\,S_2^* + SO_2$.

Von

H. Zeise.

(Eingegangen am 27. 10. 41.)

Zunächst werden die bekannten, quantenstatistisch berechneten Konstanten K_p für das Gleichgewicht $2\,SO \rightleftarrows {}^1/_2\,S_2 + SO_2$ zwischen den normalen Molekülen auf Grund einer Angabe von Cross korrigiert. Dann wird K'_p für das im Titel angegebene Gleichgewicht zwischen metastabilem S_2 sowie normalem SO und SO_2 mit den von Cordes aus einer Bandenanalyse erhaltenen Termwerten von S_2 aus K_p berechnet, wobei die den obigen K_p-Werten zugrunde liegenden Spaltungsenergien beibehalten sind. Hierbei ergibt sich die Reaktionswärme der normalen Moleküle am absoluten Nullpunkt zu $\Delta E_0^0 = -72{\cdot}80$ kcal/g-Mol und die Spaltungsenergie des SO_2 zu $D_0(SO_2) = 254{\cdot}44$ kcal/g-Mol. Dagegen ergibt sich mit neueren Werten für $D_0(S_2)$ und $D_0(SO)$ und mit jenem Werte für $D_0(SO_2)$ für die im Titel genannte Reaktion $\Delta E_0^* = -107{\cdot}89$ bzw. $-55{\cdot}05$ kcal/g-Mol. Mit dem zweiten Werte für ΔE_0^* werden neue Konstanten K''_p (untere Grenzwerte) aus K'_p berechnet. Diese neuen Konstanten zeigen zwar eine verringerte Instabilität des SO gegen S_2^*; jedoch ist diese Instabilität bei mäßigen Temperaturen noch so groß, daß ein Gleichgewicht der betrachteten Art zur Erklärung der Abweichungen zwischen den chemischen und spektroskopischen Befunden, die Schenk in seiner vorangehenden Mitteilung erörtert, kaum ausreichen dürfte, es sei denn, daß der metastabile Elektronenzustand von S_2 erheblich höher läge als nach Cordes.

Das Gleichgewicht zwischen zweiatomigem Schwefel und Schwefeldioxyd einerseits sowie Schwefelmonoxyd andererseits (alle Reaktanten als ideale Gase vorausgesetzt) ist bereits vor einiger Zeit von Montgomery und Kassel[1]) abgeschätzt worden, im Zusammenhang mit einer genaueren statistischen Berechnung der Gasgleichgewichte ${}^1/_2\,S_2 + {}^1/_2\,O_2 \rightleftarrows SO$ und $S_2 \rightleftarrows 2\,S$. Jedoch ergeben sich etwas bessere Werte für das Gleichgewicht $2\,SO \rightleftarrows {}^1/_2\,S_2 + SO_2$ aus den K_p-Werten, die Gordon[2]) für die Gleichgewichte ${}^1/_2\,S_2 + O_2 \rightleftarrows SO_2$ und $SO + {}^1/_2\,O_2 \rightleftarrows SO_2$ statistisch berechnet hat, wenn man in Anlehnung an Cross[3]) eine Korrektur für SO_2 anbringt, durch die $\log K_p$ für die beiden letzten Gleichgewichte um den konstanten Betrag $0{\cdot}08_3$ vergrößert wird. Die so korrigierten $\log K_p$-Werte, die sich also auf das Gleichgewicht $2\,SO \rightleftarrows {}^1/_2\,S_2 + SO_2$ beziehen, wobei von den Elektronen-Grundzuständen aller beteiligten Moleküle aus ge-

[1]) C. W. Montgomery und L. S. Kassel, J. chem. Physics **2** (1934) 417. [2]) A. R. Gordon, J. chem. Physics **3** (1935) 336. [3]) P. C. Cross, J. chem. Physics **3** (1935) 825.

rechnet wird, sind vom Verfasser für $T = 298{\cdot}1^\circ$ bis 2800° K berechnet worden; sie seien hier auszugsweise wiedergegeben:

$T =$	400	600	800	1000	2000	2800° K
$\log K_p =$	35·80	22·40	15·72	11·70	3·66	1·36

$$K_p = \frac{p_{S_2^*}^{1/2}\, p_{SO_2}}{p_{SO}^2}.$$

Diese genaueren Werte bestätigen nur die Folgerung von MONTGOMERY und KASSEL, daß das in Rede stehende Gleichgewicht bei mäßigen Temperaturen ganz auf der Seite des SO_2 liegt.

Eine Analyse des von SCHENK[1]) in SO-Dampf aufgefundenen Bandenspektrums hat nun aber CORDES[2]) veranlaßt, als Träger dieses Spektrums nicht SO, sondern ein metastabiles S_2-Molekül im Anregungszustand ${}^1\Sigma_g^+$ anzunehmen, das durch S_2^* bezeichnet sei. Um die Stabilitätsverhältnisse in dem aus diesem S_2^*, aus SO_2 und SO bestehenden gasförmigen System überblicken zu können, erbat Herr P. W. SCHENK vom Verfasser eine Berechnung des im Titel genannten Gleichgewichts an Hand der Angaben von CORDES für den Termwert des metastabilen Zustands ${}^1\Sigma_g^+$ von S_2 ($\sim 2500\ \mathrm{cm}^{-1}$) und für die Termwerte der anderen Anregungszustände von S_2 und SO. Über diese Berechnung soll nun berichtet werden.

Es gilt bekanntlich für jedes Gleichgewicht zwischen idealen Gasen

$$RT \cdot \ln K_p = -\Delta G^0,$$

oder

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^0}{4{\cdot}573 \cdot T},$$

wo ΔG^0 die Änderung der freien Enthalpie der gasförmigen Reaktionsteilnehmer im idealen Standardzustand bedeutet und $-G/T$ mit der charakteristischen Funktion Φ von PLANCK identisch ist.

Im vorliegenden Falle ist

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \left(\frac{G^0 - E_0^0}{T}\right)_{SO_2} + \frac{1}{2}\left(\frac{G^0 - E_0^0}{T}\right)_{S_2^*} - 2\left(\frac{G^0 - E_0^0}{T}\right)_{SO} + \frac{\Delta E_0^0}{T}.$$

Wenn wir die Daten für SO_2 und SO unverändert aus den früheren Berechnungen übernehmen, dann ändert sich zunächst nur $(G^0 - E_0^0)/T$ für S_2^*. Allgemein gilt nun[3]) für ein ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen in guter Näherung

$$\frac{G^0 - E_0^0}{T} = 4{\cdot}573\left[\frac{7}{4{\cdot}606} - \frac{7}{2}\log T - \frac{3}{2}\log M - \log\frac{I_0}{s} - \log Z_e - 38{\cdot}335\right] + \text{Schwingungsanteil}.$$

[1]) P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 150. [2]) H. CORDES, Z. Physik **105** (1937) 251. [3]) Siehe etwa das Sammelreferat von H. ZEISE: „Spektralphysik und Thermodynamik", Z. Elektrochem. **39** (1933) 767, Gleichung 49.

(T = absolute Temperatur, M = Molekulargewicht, I_0 = Trägheitsmoment im praktisch tiefsten Zustand, s = Symmetriezahl, Z_e = Elektronenzustandssumme), wenn in der zitierten Formel[1]) die Kernzustandssumme $Z_K = 1$ gesetzt und die Symmetriezahl wie üblich (abweichend von unserer früheren Schreibart) mit in das Rotationsglied aufgenommen wird. Obwohl es bei der Anwendung dieser Gleichung auf S_2^* nicht korrekt sein kann, hier dasselbe Trägheitsmoment und denselben Schwingungsanteil wie für das normale S_2 anzunehmen, wollen wir dies mangels näherer Angaben doch tun und den hierdurch bedingten (wahrscheinlich sehr kleinen) Fehler mit in Kauf nehmen. Da wir uns zunächst nur für die Änderung $\delta(\log K_p)$ infolge der Zugrundelegung des metastabilen Zustands von S_2 interessieren, brauchen wir nur die Änderung des Elektronenanteils in $\log K_p$, also in $\Delta G^0/T$, gegenüber den früheren Berechnungen (für das normale S_2-Molekül) zu berücksichtigen. Dann ergibt sich allgemein

$$\delta(\log K_p) = -\delta\left(\frac{\Delta G^0}{4{\cdot}573 \cdot T}\right) = \delta\left(\log\frac{\Pi Z_e(\text{rechts})}{\Pi Z_e(\text{links})}\right),$$

wobei in unserem Falle

$$\Pi Z_e(\text{rechts}) = Z_e(SO_2) \cdot [Z_e(S_2^*)]^{1/2}$$

und

$$\Pi Z_e(\text{links}) = [Z_e(SO)]^2$$

ist (vgl. z. B. die Näherungsformel von Gibson und Heitler zur Berechnung von $\log K_p$ für die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls, Gleichung 54 im zitierten Sammelreferat des Verfassers).

Wenn der metastabile Zustand $^1\Sigma_g^+$ des S_2 als Bezugspunkt für S_2 genommen wird, dann sind die Termwerte der höheren Zustände um 2500 cm^{-1} zu vermindern, und es folgt bei Vernachlässigung von $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_u^-$

$$Z_e(S_2) = 1 + 3e^{-\underset{(B\,^3\Sigma_u^-)}{29\,200 \cdot 1{\cdot}432/RT}} + 6e^{-\underset{(^3\Pi_u)}{29\,600 \cdot 1{\cdot}432/RT}} + 2e^{-\underset{(^1\Pi_u)}{37\,500 \cdot 1{\cdot}432/RT}}.$$

Hierin ist die Λ-Verdoppelung bei den Zuständen $^3\Pi_u$ und $^1\Pi_u$ mit berücksichtigt. Da ferner

$$Z_e(SO) = 2 + 2e^{-39\,100 \cdot 1{\cdot}432/RT}$$

ist, so folgt

$$\log\frac{\Pi Z_e(\text{rechts})}{\Pi Z_e(\text{links})} = \frac{1}{2}\log\left[1 + 3e^{-20\,900/T} + 6e^{-21\,200/T} + 2e^{-26\,900/T}\right]$$
$$+ \log Z_e(SO_2) - 2\log\left[2 + 2e^{-28\,200/T}\right].$$

Die eingangs angegebenen, von Gordon berechneten und vom Ver-

[1]) Siehe Anm. 3, S. 122.

fasser korrigierten K_p-Werte seien wie bisher durch K_p, die neuen durch K'_p bezeichnet. Dann hat man, um $\log K'_p$ zu bekommen, den obigen Ausdruck zu $\log K_p$ zu addieren, aber ${}^1/_2 \log 3$ zu subtrahieren (weil früher vom Grundzustand des S_2 aus gerechnet und für diesen $Z_3 = 3$ gesetzt wurde) sowie noch $-2 \log 2$ zu subtrahieren, also $2 \log 2$ zu addieren (weil dies dem Z_e für SO entspricht, das schon in den alten Werten berücksichtigt ist). Somit folgt:

$$\log K'_p = \log K_p + \frac{1}{2} \log [1 + 3\,e^{-20\,900/T} + 6\,e^{-21\,200/T} + 2\,e^{-26\,900/T}]$$
$$- 2 \log [2 + 2\,e^{-28\,200/T}] - \frac{1}{2} \log 3 + 2 \log 2,$$

weil $\log Z_e(SO_2)$ schon in $\log K_p$ mit enthalten ist. — Man sieht nun sofort, daß selbst für $T = 2000°\,K$

$$\log K'_p \approx \log K_p - {}^1/_2 \log 3 = \log K_p - 0{\cdot}238$$

ist, unabhängig von den Anregungszuständen.

Durch Vergleich der eingangs angegebenen $\log K_p$-Werte mit der letzten Beziehung für $\log K'_p$ erkennt man ferner, daß die Änderung infolge der Zugrundelegung des metastabilen Zustands von S_2 selbst bei $T = 2000°$ K verschwindend klein und noch bei $T = 2800°$ K zu gering ist, um die Instabilität des SO im betrachteten Gleichgewicht gegenüber der früheren Berechnung merklich zu vermindern. Insbesondere ergibt sich für $T = 2800°$ K:

$$\begin{aligned}\log K'_p &= \log K_p + {}^1/_2 \log [1 + 0{\cdot}00166 + 0{\cdot}00498 + 0{\cdot}000135] \\ &\qquad - 2 \log [2 + 0{\cdot}000091] - 0{\cdot}238 + 0{\cdot}602 \\ &= \log K_p + {}^1/_2 \log 1{\cdot}00677 - 2 \log 2{\cdot}00009 - 0{\cdot}238 + 0{\cdot}602 \\ &= \log K_p + 0{\cdot}00147 - 0{\cdot}602 - 0{\cdot}238 + 0{\cdot}602 \\ &= 1{\cdot}36 + 0{\cdot}0147 - 0{\cdot}238 = \mathbf{1{\cdot}123.}\end{aligned}$$

Mit anderen Worten: Nur dann, wenn der metastabile Zustand ${}^1\Sigma_g^+$ von S_2 erheblich höher läge als nach CORDES, könnte $\log K_p$ für das betrachtete Gleichgewicht bei den praktisch in Frage kommenden Temperaturen im Sinne einer merklichen Stabilität des SO (neben dem S_2^*) verändert werden, wie P. W. SCHENK schon vermutet hatte (briefliche Mitteilung an den Verfasser). — Jedoch ist hierbei noch folgendes zu beachten:

Aus den Reaktionswärmen für

a) ${}^1/_2 S_2 + O_2 \rightarrow SO_2\ (\Delta E_0^0 = -85\,860$ cal)

bzw. b) $SO + {}^1/_2 O_2 \rightarrow SO_2\ (\Delta E_0^0 = -79\,300$ cal),

die GORDON[1]) angibt, berechnet sich für $2\,SO = {}^1/_2 S_2 + SO_2$ die Reaktionswärme am absoluten Nullpunkte zu $\Delta E_0^0 = -72\,740$ cal $\approx -3{\cdot}155$ eV sowie umgekehrt mit den alten Werten $D_0(S_2) = 4{\cdot}45$ eV, $D_0(SO) = 5{\cdot}053$ eV und mit dem Werte $D_0(O_2) = 5{\cdot}09$ eV, der auch jetzt noch gilt[2]), der Wert $D_0(SO_2) = 254\,460$ (a) bzw. $254\,430$ (b) cal, also im Mittel $\boldsymbol{D_0(SO_2) = 11{\cdot}039}$ **eV,** wobei die letzte Stelle streng genommen nicht gerechtfertigt ist. Hiermit und mit den alten D_0-Werten für S_2 und SO folgt dann für die zur Erörterung stehende Reaktion $2\,SO \rightarrow {}^1/_2 S_2 + SO_2$ der mit dem oben direkt abgeleiteten Wert natürlich praktisch übereinstimmende Wert

$$\Delta E_0^0 = -3{\cdot}158 \text{ eV} = -72\,800 \text{ cal/Mol } SO_2.$$

Dagegen ergeben sich mit dem neuen Werte $D_0(S_2) = 3{\cdot}6$ eV[3]) (obere Grenze), also für den metastabilen Anfangszustand $D(S_2^*) = 3{\cdot}6 - 0{\cdot}31 = 3{\cdot}29$ eV, sowie mit den nach HERZBERG zur Wahl stehenden neuen Werten $D_0(SO) = 4{\cdot}002$ oder $5{\cdot}148$ eV[4]), wenn jener Wert für $D_0(SO_2)$ beibehalten wird, für $2\,SO \rightarrow {}^1/_2 S_2 + SO_2$ die neuen Reaktionswärmen

$$\Delta E_0^0 = -4{\cdot}680 \text{ bzw. } -2{\cdot}388 \text{ eV}$$
$$= -107\,890 \text{ bzw. } -55\,050 \text{ cal/Mol } SO_2.$$

Wegen

$$-R \cdot \ln K_p = +\Delta G^0/T = +\Delta(G^0 - E_0^0)/T + \Delta E_0^0/T$$

ergibt sich der kleinste Wert von $K_p = \frac{p_{S_2}^{1/2}\, p_{SO_2}}{p_{SO}^2}$ für den größten Wert von ΔE_0^0, also für $\Delta E_0^0 = -2{\cdot}388$ eV, entsprechend $D_0(SO) = 5{\cdot}148$ eV. Man kann nun die obigen K_p'-Werte einfach dadurch bezüglich der neuen D_0-Werte korrigieren, daß man die Differenz zwischen dem neuen und alten Wert von ΔE_0^0 einsetzt. Dann erhält man die korrigierten Werte K_p'' aus der Beziehung

$$\log K_p'' = \log K_p' - \frac{3880}{T}.$$

Hiermit ergeben sich folgende neue Werte der Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2\,SO \rightleftarrows {}^1/_2 S_2^* + SO_2$:

T =	400	600	800	1000	2000	2800° K
$\log K_p''$ =	26·10	15·93	10·87	7·82	1·72	−0·026

[1]) A. R. GORDON, J. chem. Physics **3** (1935) 336. [2]) HERZBERG gibt 5·082 eV an, siehe sein Buch: „Molekülspektren und Molekülstruktur. I. Zweiatomige Moleküle.“ Dresden und Leipzig 1939, S. 340. [3]) HERZBERG und MUNDIE, J. chem. Physics **8** (1940) 263; siehe auch HERZBERGS Buch, S. 340. [4]) Der kleinere Wert stammt von G. HERZBERG (Buch, S. 341), der größere Wert von E. V. MARTIN, Physic. Rev. **41** (1932) 167.

Ein Vergleich mit den eingangs angegebenen Werten von log K_p zeigt, daß bei Verwendung der neuen D_0-Werte (3·6 eV für S_2 und 5·148 eV für SO) die Instabilität des SO gegenüber S_2^* tatsächlich merklich verringert wird, aber bei mäßigen Temperaturen noch so groß bleibt, daß die Möglichkeit eines Gleichgewichtes der betrachteten Art zur Erklärung der Diskrepanzen zwischen den chemischen und den spektroskopischen Befunden am SO, die in der vorangehenden Mitteilung von SCHENK erörtert werden, wohl kaum als realisiert angesehen werden kann, es sei denn wieder, daß der metastabile Elektronenzustand von S_2 erheblich höher läge.

Berlin-Adlershof, Institut für motorische Arbeitsverfahren und Thermodynamik der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V.

Nachtrag zu unserer Arbeit „Zur Frage der Struktur der *COS*-Molekel“[1].

Von

A. Eucken und **K. Schäfer.**

(Eingegangen am 12. 1. 42.)

Professor CLUSIUS wies uns freundlichst darauf hin, daß die von KEMP und GIAUQUE[2]) unter Annahme des gestreckten Modells der *COS*-Molekel festgestellte Übereinstimmung zwischen der statistisch berechneten und calorisch ermittelten Entropie als ein weiteres gewichtiges Argument für dieses Modell anzusprechen sei. Allerdings ist nun eine solche Übereinstimmung gerade in diesem Falle eher überraschend als selbstverständlich, da man ja hier — in Analogie zum N_2O, NO und CO — zunächst das Vorhandensein einer Nullpunktsentropie im festen Zustand erwarten würde. Es bedurfte daher noch einer Prüfung, ob man nicht vielleicht mit dem gewinkelten Modell (unter Verwendung der von J. WAGNER angegebenen molekularen Daten) zu einer Nullpunktsentropie von vernünftiger Größe (1 bis 1·5 Clausius) gelangt. Tatsächlich liefert aber das gewinkelte Modell eine Nullpunktsentropie von etwa 5 Clausius, ein Wert, der durch eine von Herrn CLUSIUS veranlaßte Berechnung des Herrn FABER bestätigt wird. Es kommt also auch hiernach nur das gestreckte Modell (ohne Nullpunktsentropie im festen Zustand) in Frage.

[1]) A. EUCKEN und K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **51** (1941) 60. Es war beabsichtigt, diesen Nachtrag der ursprünglichen Arbeit als Zusatz bei der Korrektur anzufügen. Infolge einer durch mehrere Umstände eingetretenen Verzögerung konnte der Nachtrag nicht mehr rechtzeitig der Druckerei übergeben werden.

[2]) KEMP und GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 79.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.